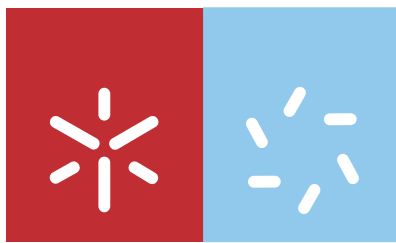


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Fábio Manuel Hipólito Vilas Boas

Transporte de fermiões de Dirac em grafeno



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Fábio Manuel Hipólito Vilas Boas

Transporte de fermiões de Dirac em grafeno

Mestrado de Física de Materiais Avançados,
Ramo de Teoria e Métodos Computacionais em Física da Matéria
Condensada

Trabalho efectuado sob a orientação do
Doutor Nuno Miguel Machado Reis Peres
e do
Doutor Tobias Pascal Stauber

Junho de 2010

Declaração

Nome

Fábio Manuel Hipólito Vilas Boas

Endereço electrónico: fabio.hipolito@gmail.com

Telefone: 253 275 525 / 931 624 201

Número do Bilhete de Identidade: 12816626

Título de tese

Transporte de fermiões de Dirac em grafeno

Orientadores:

Doutor Nuno Miguel Machado Reis Peres

Doutor Tobias Pascal Stauber

Ano de conclusão: 2010

Designação do Mestrado:

Mestrado de Física de Materiais Avançados, Ramo de Teoria e Métodos Computacionais em Física da Matéria Condensada

**DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A
REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE**

Universidade do Minho, 02/ 07/ 2010

Assinatura:

Agradecimentos

Aos meus orientadores Doutor Nuno Miguel Machado Reis Peres e Doutor Tobias Pascal Stauber, agradeço o privilégio de estudar e trabalhar convosco, a vossa imensa paciência, preocupação e vontade de ensinar. Em particular, ao professor Nuno agradeço o apoio, a motivação, os ensinamentos sobre método e rigor de trabalho e todos os debates sobre os mais variados temas. Ao professor Tobias agradeço em especial a sua disponibilidade, a sua vontade e capacidade de ensinar.

À minha família por todo o apoio que, prestaram ao longo da minha vida, em especial o apoio emocional nos momentos de dificuldade. Agradeço principalmente à minha Mãe a quem nunca conseguirei retribuir o esforço, carinho, apoio, e preocupação.

A todos os amigos e colegas, em particular:

- aos amigos do Mestrado Juliana Oliveira e Pedro Sá, pela vossa amizade e apoio;
- à minha colega e amiga desde a licenciatura Sofia Ribeiro, pela amizade, discussões e em especial pela paciência;
- ao José Barbosa pela amizade e apoio com \LaTeX ;
- a todos os colegas e amigos da sala dos alunos (sala B2067) do departamento de Física, pelo trabalho, convívio, apoio e claro pela amizade.

A toda a direcção do Mestrado em Física de Materiais Avançados, em especial à Doutora Marta Ramos por todo apoio e motivação.

Aos professores e funcionários com quem conversei, discuti e aprendi. Em especial ao Doutor Heitor Almeida, por todos os ensinamentos e discussões.

Resumo

Transporte de fermiões de Dirac em grafeno

Nesta tese estudámos, teoricamente, diversos tipos de cadeias lineares e nanofitas de grafeno, com destaque para as propriedades ópticas deste material. O estudo analítico das cadeias lineares e das nanofitas foi efectuado à luz da teoria do electrão fortemente ligado, admitindo apenas amplitudes de salto entre primeiros vizinhos. No estudo numérico destes sistemas, procedeu-se quer a diagonalização completa do hamiltoniano, diagonalização numérica completa (DNC), quer à diagonalização usando um sub-espço de Hilbert de dimensão reduzida, recorrendo ao método de Lanczos, a diagonalização numérica de Lanczos (DNL).

Na primeira parte da tese foram estudadas as propriedades electrónicas de sistemas unidimensionais. O estudo das cadeias infinitas focou-se, primeiramente, no cálculo da dispersão de energia, dos estados próprios e da densidade de estados electrónicos, (*density of states*) (DOS). Foram estudadas dois tipos de cadeias lineares: com um único tipo de átomos, a que chamámos cadeias **AA**, e com dois tipos de átomos, a que chamámos cadeias **AB**. No caso das cadeias finitas, foi necessário impor diferentes tipos de condições fronteira das quais resultam diferentes tipos de regras de quantificação do número de onda. Considerámos, também, o efeito que potenciais externos têm nas funções de onda electrónica. Os tipos de potenciais externos estudados foram: potenciais de curto alcance; o potencial de Coulomb; configurações aleatórias de potenciais de curto alcance; e configurações periódicas de potenciais de curto alcance. No caso de um único potencial de curto alcance, calculámos a energia e a função de onda dos estados localizados, no limite de cadeias infinitas. Em todos os casos, comparámos os resultados analíticos com os resultados numéricos obtidos quer por DNC quer por DNL.

Na segunda parte da tese, e recorrendo a conceitos estudados na primeira parte, investigámos as propriedades electrónicas de nanofitas de grafeno. Para efeitos de comparação das diferentes propriedades, estudámos analiticamente quer o sistema maciço quer as nanofitas de grafeno utilizando o modelo do electrão fortemente ligado modelo electrão fortemente ligado, (*tight binding mo-*

del) (TBM). Para o sistema maciço calculámos a dispersão de energia e os estados próprios. Também, a partir da formulação do TBM derivámos o hamiltoniano de Dirac, na aproximação de baixa energia. A partir deste encontrámos as energias e as funções de onda, as quais têm um carácter spinoriais. Nas investigações das nanofitas, calculámos a quantificação do vector de onda e as funções de ondas. Focámos o nosso estudo nas nanofitas de tipo cadeiras de braços, pois estas permitem uma descrição analítica completa das suas propriedades electrónicas. Igualmente se discutiu a abertura de hiatos na dispersão de energia e calculou-se a respectiva DOS.

Como uma aplicação dos estudos analíticos do espectro e das funções de onda das nanofitas de grafeno, calculou-se a condutividade óptica recorrendo à fórmula de Kubo. Previamente, apresentámos uma derivação desta fórmula para um sistema de partículas independentes, calculando a resposta a um campo eléctrico oscilante. No cálculo analítico da resposta óptica das nanofitas, derivámos explicitamente o elemento de matriz da velocidade, necessário ao cálculo posterior da condutividade. A partir da condutividade, discutimos a transmitância das nanofitas. Para comparação, calculámos a transmitância do sistema maciço, usando dois métodos distintos, a saber: a combinação da condutividade óptica com comportamento de um campo eléctrico numa interface metálica entre dois meios, recorrendo às condições de fronteira do campo eléctrico numa interface metálica; o cálculo da probabilidade de transmissão pela regra de ouro de Fermi, na aproximação do cone de Dirac, determinando deste modo o coeficiente de transmissão no regime de validade dessa aproximação.

Abstract

Dirac fermions transport in graphene

In this thesis we studied, theoretically, a large set of linear chains and graphene nano-ribbons, having focused on the optical properties of the latter. The analytic study of these systems was based in the theory of the tight binding model (TBM), admitting only nearest neighbour interactions. For the numerical analysis of these systems we used two different methods, namely the complete numerical diagonalization and the diagonalization of a Hilbert sub-space of smaller dimension. The Hilbert sub-space is computed by the Lanczos method.

In the first part of this thesis we studied the electronic properties of unidimensional systems. The study of infinite chains focused, primarily, at the calculation of the energy spectrum, eigenstates and density of states (DOS). Two different types of chains were studied: the first with only one type of atoms, which we have called **AA** chains and the second type, for linear chains with two distinct atoms, which we have called **AB** chains. In the case of finite chains, we imposed different sets of boundary conditions, which lead to different quantifications of the wavenumber. Also, we considered the effect of external potentials over the electron wave functions. We studied the effect of: short range potentials; Coulomb potential; random set of short range potentials; periodic set of short range potentials. In the case of the short range potential, we, analytically computed the energy and wave function of the localized states, in the limit of infinite chains. For all potentials, we compared the numerical results (using both numerical techniques) with the analytic solutions for the short range potential.

In the second part of this thesis and making use of the concepts studied in the first part, we investigated the electronic properties of graphene nano-ribbons. In order to compare different properties, we studied both the massive system and the nano-ribbons using the TBM. For the massive system, we calculated the energy spectrum and eigenstates. Also from the TBM, we derived the Dirac hamiltonian in the low energy approximation. From this hamiltonian, we calculated the energy spectrum for this region and its eigenstates, which are spinorial. The study of graphene nano-ribbons yielded, the quantification of the wavevector and the

respective eigenstates. We focused our study on armchair nano-ribbons, since these allow a full analytic description of its electronic properties. Furthermore we discussed the energy gap and computed the DOS for the latter.

As an application of the analytic study of the energy spectrum and eigenstates of nano-ribbons, we computed the optical conductivity using the Kubo formula. Primarily we presented a derivation of Kubo's formula for a system of independent particles, by computing the response to an external oscillating electric field. In the calculation of the optical response of nano-ribbons, we computed explicitly the velocity operator and its matrix element, which is required for the calculation of the conductivity. From the conductivity, we discussed the transmissivity of nano-ribbons. In order to establish a comparison point, we computed the transmissivity for the massive system using two different methods, namely: the combination of the optical conductivity with the behaviour of an electric field within a metallic interface between two media; the calculation of the transmission probability by Fermi's golden rule, within the Dirac cone approximation, therefore computing the transmission coefficient for this region.

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumos	v
Conteúdo	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Acrónimos	xv
1 Introdução	1
1.1 Contexto	1
1.2 Organização da tese	4
2 Fios unidimensionais de carbono	5
2.1 Introdução	5
2.2 A rede da cadeia linear	6
2.3 Estudo analítico da liga binária unidimensional	8
2.3.1 Cadeia linear AA	8
2.3.2 Cadeia linear AB infinita	11
2.3.3 Cadeia AB com condições de fronteira periódicas	13
2.3.4 Cadeia AB com condições de fronteira fixas e N par	14
2.3.5 Cadeia AB com condições de fronteira fixas N ímpar	23
2.3.6 Cadeia AB com fronteira <i>pseudoperiódicas periódica</i> e N ímpar	24
2.4 Potenciais externos de curto alcance	29
2.4.1 Potencial externo local	29
2.4.2 Impurezas carregadas	35
2.4.3 Distribuição aleatória de potenciais de curto alcance	38
2.4.4 Arranjo periódico de impurezas de curto alcance	38

3	Nano-fitas de grafeno	43
3.1	Introdução	43
3.2	A rede favo de mel	44
3.2.1	Rede recíproca e zona de Brillouin	46
3.2.2	Pontos de simetria na rede favo de mel	47
3.2.3	O hamiltoniano do sistema	48
3.3	O sistema maciço	49
3.3.1	Estudo do espectro electrónico nas vizinhanças do ponto de Dirac	50
3.4	As nanofita tipo ziguezague	54
3.5	As nanofita tipo cadeira de braços	57
3.5.1	As funções de onda	61
3.5.2	Resultados numéricos	64
3.5.3	Densidade de estados	64
4	Condutividade óptica	71
4.1	Derivação da fórmula de Kubo	72
4.1.1	Condutividade longitudinal ao campo externo	75
4.1.2	Condutividade transversal ao campo externo	77
4.2	Condutividade no sistema maciço de grafeno	78
4.2.1	Condutividade longitudinal	79
4.2.2	Condutividade transversal	80
4.3	A condutividade óptica de nanofitas de grafeno	81
4.4	Coeficiente de transmissão em nanofitas	83
4.5	Coeficiente de transmissão pela de ouro de Fermi	85
5	Trabalho futuro	89
	Bibliografia	93

Lista de Figuras

1.1	Grafeno em SiO_2/Si	2
1.2	Grafeno em $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	3
2.1	Formação de cadeias de carbono	6
2.2	Rede AB infinita	7
2.3	Dispersão de energia de cadeias de tipos AB e AA	13
2.4	Rede AB com CFP	14
2.5	Rede AB com CFF	15
2.6	Quantificação de k pelo método gráfico	17
2.7	Estados localizados para $N_c = 20$ CFF	20
2.8	Rede AB com $2N_c + 1$ átomos e CFF	23
2.9	Estados localizados para $N = 2N_c + 1$ CFF	25
2.10	Rede AB com $2N_c + 1$ átomos e CFPP	26
2.11	Estados localizados para $N = 2N_c + 1$ CFP	27
2.12	Estados localizado por potencial local	34
2.13	Cadeia linear infinita sob efeito de potencial Coulomb externo	36
2.14	Potencial de Coulomb, estados localizados	37
2.15	Rede AB infinita sob o efeito de um potencial local de curto alcance periódico	40
2.16	Dispersão de energia para sistemas com potencial periódico	41
2.17	DOS para sistemas com potencial periódico	42
3.1	Padrão de alta resolução em grafeno	44
3.2	Nano-fita com CFZz	45
3.3	Rede recíproca de uma nanofita com CFZz	47
3.4	Dispersão de energia em grafeno	51
3.5	Dispersão ao longo dos pontos de simetria	52
3.6	Dispersão de contorno em torno de \mathcal{K}	52
3.7	Dispersão de energia, nanofitas delgadas com CFCB	58
3.8	Nano-fita com CFCB	59
3.9	Rede recíproca de uma nanofita com CFCB	60

3.10	Degenerescência em nanofita com CFCB	62
3.11	Dispersão de energia, nanofitas delgadas com CFCB	65
3.12	Função de onda, nanofitas delgada com CFCB	66
3.13	Intervalos de energia para a soma discreta	68
3.14	DOS em nanofitas de grafeno	70
4.1	Imagem óptica de grafeno suspenso	72
4.2	Condutividade em nanofitas de grafeno	83
4.3	Reflexão e refração entre meios distintos	84
4.4	Coeficiente de transmissão em nanofitas de grafeno	88

Lista de Tabelas

2.1	Quantificação de k	18
2.2	Energia dos estados localizados com CFF pela DL	21
2.3	Energia dos estados localizados com CFF pela DC	22
2.4	Energia dos estados localizados N ímpar e CFPP, pela DC	28
2.5	Energia dos estados localizados N ímpar e CFPP pela DL	29
2.6	Potencial local, energia dos estados localizados	35
2.7	Potencial aleatório, energia dos estados localizados	39

Lista de acrónimos

1D unidimensional

CFP condições de fronteira periódicas

CFF condições de fronteira fixas

CFPP condições de fronteira *pseudo periódicas*

DOS densidade de estados electrónicos, (*density of states*)

TBM modelo electrão fortemente ligado, (*tight binding model*)

MA método de Arnoldi

ML método de Lanczos

DN diagonalização numérica

DNL diagonalização numérica de Lanczos

DNC diagonalização numérica completa

SA solução analítica

CFZz condições de fronteira tipo ziguezague

CFCB condições de fronteira tipo cadeira de braços

BZ primeira zona de Brillouin, (*1st Brillouin Zone*)

DP ponto de Dirac, *Dirac Point*

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contexto

No ano de 2004, foi descoberta uma nova forma alotrópica do carbono [Novoselov et al., 2004], a qual se juntou a uma família constituída pelo diamante, a grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono. Neste novo material, os átomos de carbono encontram-se dispostos numa rede hexagonal — a rede favo de mel — formando, por isso, um sistema estritamente bidimensional. Há quem considere que este novo material é a estrutura de base dos outros alótropos de carbono anteriormente conhecidos [Neto et al., 2006]. Assim, a grafite é um material tridimensional que se pode obter pela sobreposição de planos de grafeno; os nanotubos de carbono correspondem a grafeno enrolado em torno de um eixo, formando estruturas quasi-unidimensionais; os fulerenos podem ser obtidos do grafeno substituindo alguns hexágonos por pentágonos, originando, assim, a curvatura destes materiais, e os quais são considerados sistemas de dimensão nula.

Grafeno, enquanto um sistema metálico, apresenta um conjunto de propriedades muito distintas dos metais mais convencionais [Geim and MacDonald, 2007, Katsnelson et al., 2006, Neto et al., 2006, 2009]. Das muitas das suas notáveis propriedades, destacamos: é um sistema cristalino e quimicamente inerte à temperatura ambiente, apesar de ser uma estrutura bidimensional e portanto totalmente exposta ao exterior; a sua dispersão de energia é, para energias $\lesssim 1$ eV, cónica, e por isso análoga à dispersão de fermiões de Dirac; as suas bandas de condução e de valência tocam-se em apenas dois pontos da zona de Brillouin, dando-lhe com carácter semi-metálico na sua fase neutra; é caracterizado por uma muito baixa concentração de impurezas, o que permite transporte balístico da carga eléctrica; apresenta um mínimo de condutividade eléctrica no caso neutro (um facto invulgar); e a quantificação da condutividade de Hall é anómala.

A ligação covalente entre os átomos de carbono no grafeno é devida à par-

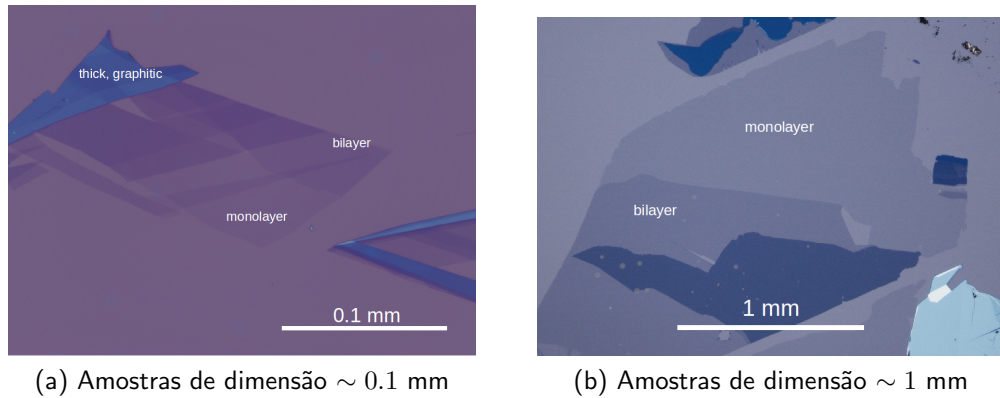


Figura 1.1: Imagens de grafeno sobre substrato de 300 nm SiO₂/Si. Cortesia de P. Blake.

tilha, entre átomos de carbono vizinhos, dos três electrões das orbitais de sp^2 (resultantes da hibridização das orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$). Estas orbitais fazem entre si um ângulo de 120° dando origem à estrutura hexagonal do grafeno. O electrão que sobeja na orbital $2p_z$, um por cada átomo de carbono, dá origem às notáveis propriedades electrónicas deste material [Peres, 2009].

Em física de matéria condensada, as propriedades electrónicas dos materiais são determinadas pelos estados com energia próxima do nível de Fermi [Peres, 2009]. No caso particular do grafeno, por ser um sistema meio preenchido (um electrão de condução por cada átomo de carbono), o nível de Fermi encontra-se no topo da banda de valência, a qual toca em dois valores de momento a banda de condução. Analisando o espectro deste sistema em torno do nível de Fermi, verifica-se as bandas são cónicas (ver figura 3.4b), isto é, a dispersão de energia é linear com o momento. Como consequência, as propriedades electrónicas são dominadas por uma dispersão linear. Na física de partículas, uma relação de dispersão linear no momento, com uma banda de estados de energia negativa e outra com estados de energia positiva, decorre do hamiltoniano de Dirac, no limite ultra-relativista [Geim and Novoselov, 2007, Katsnelson et al., 2006, Neto et al., 2009, Wilson, 2006]. Assim, a baixas energias, a física do grafeno é descrita por uma teoria efectiva na qual os electrões se comportam como fermiões de Dirac sem massa. Entre as propriedades exóticas do grafeno, o efeito a transmissão total através de barreiras de potencial elevado [Katsnelson et al., 2006, Neto et al., 2009], conhecido como paradoxo de Klein, é particularmente revelador das potencialidades deste material em áreas para além da física da matéria condensada, pois permite estudar um efeito que, até então, apenas era previsto em processos de muito alta energia.

Nos últimos anos surgiu um vasto conjunto de potenciais aplicações [Geim

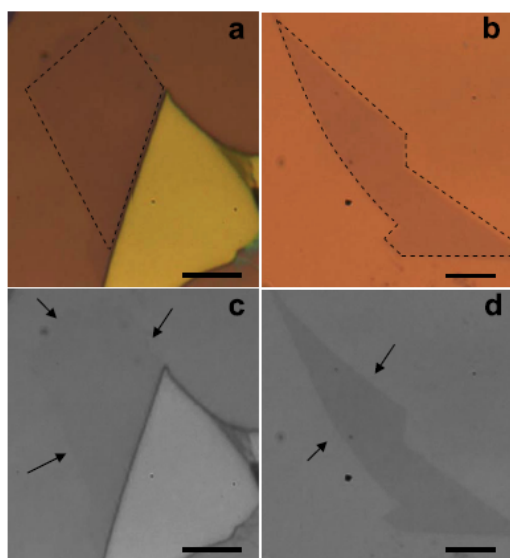


Figura 1.2: Imagens óptica de grafeno. Em (a) grafeno sobre substrato de 300 nm SiO_2/Si , (b) grafeno sobre substrato de 72 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. As linhas tracejadas indicam as fronteiras da mono-camada de grafeno. Nas figuras (c) e (d) observamos imagens em escala de cinzentos das imagens (a) e (b), respectivamente. As setas indicam as fronteiras da mono-camada de grafeno. Depois de [Liao et al., 2010].

and Kim, 2008, Geim and MacDonald, 2007, Geim and Novoselov, 2007, Katsnelson et al., 2006, Neto et al., 2006, 2009, Peres, 2009, Wilson, 2006] do grafeno: dispositivos electrónicos, como sejam transístores de dimensão ~ 1 nm; detectores químicos de elevada sensibilidade; baterias eléctricas, pela elevada razão entre área de superfície e volume; membranas transparentes para microscopia electrónica; osciladores micro-mecânicos; materiais compósitos em virtude do seu elevado modulo de Young (~ 1 TPa); dispositivos opto-electrónicos, entre muitas outras. Contudo, a criação destes dispositivos e aplicações depende da possibilidade de produção e detecção de grafeno com elevada qualidade. A técnica de produção original [Novoselov et al., 2004] permite obter mono e multi-camadas de grafeno sobre um substrato de ~ 300 nm SiO_2/Si com qualidade suficiente para testes laboratoriais, nas figuras 1.1a e 1.1b observam-se mono e multi-camadas de grafeno de dimensão da ordem de $\lesssim 0.1$ mm² e ~ 1 mm², respectivamente, produzidas pela técnica de esfoliação da grafite, descrita por [Novoselov et al., 2004]. Ao longo dos últimos anos, têm sido inventadas outras técnicas de produção de grafeno, como sejam o crescimento epitaxial, através de decomposição de Carboneto de Silício, a evaporação de hidrocarbonetos sobre superfícies metálicas catalisadoras [Berger et al., 2006, Geim and MacDonald, 2007], ou a esfoliação de grafeno oxidado e consequente redução [Stankovich et al., 2006]. Muito recentemente [Liao et al., 2010], depositou-se mecanicamente grafeno sobre um substrato de 72 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. Apesar de em tudo semelhante à técnica de produção original [Novoselov et al., 2004], a utilização de substrato de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ permite obter um maior contraste entre as mono-camadas de grafeno e o substrato. Na figura 1.2 observamos imagens de grafeno depositado sobre substratos de 72 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ e de 300 nm SiO_2/Si .

Será sobre as propriedades ópticas, igualmente ímpares, deste material que a segunda parte desta tese se debruça, após a discussão de cadeias unidimensionais, as quais também se podem obter a partir do grafeno, como adiante iremos ver.

1.2 Organização da tese

Esta tese começa com o estudo de cadeias lineares de tipo **AA** e **AB**. No estudo das cadeias lineares calculámos a dispersão de energia, as funções de onda e densidade de estados electrónicos, (*density of states*) (DOS) do sistema infinito. Também abordámos o estudo de cadeias finitas, cujos resultados são distintos das primeiras, apresentando, em alguns casos, estados localizados. No caso dos sistema com estados localizados, determinámos as funções de onda destes estados e, quando aplicável, calculámos a correcção de primeira ordem à energia dos estados localizados. No estudo do efeito de potenciais externos sobre cadeias lineares, analisámos o efeito de um potencial de curto alcance, de um potencial de longo longo alcance, de uma distribuição aleatória de potenciais de curto alcance e, por fim, o efeito de um arranjo periódico de potenciais de curto alcance.

O estudo de grafeno inicia-se no capítulo 3, no qual analisámos a rede favo de mel, o sistema maciço e as nanofitas de grafeno. O estudo das nanofitas de grafeno englobou o cálculo das funções de onda e a comparação do espectro destas com o espectro do sistema maciço bem como a derivação analítica da densidade de estados nas nanofitas.

O último capítulo é dedicado ao cálculo da condutividade óptica e do coeficiente de transmissão do sistema maciço de grafeno e de nanofitas de grafeno de tipo cadeira de braços.

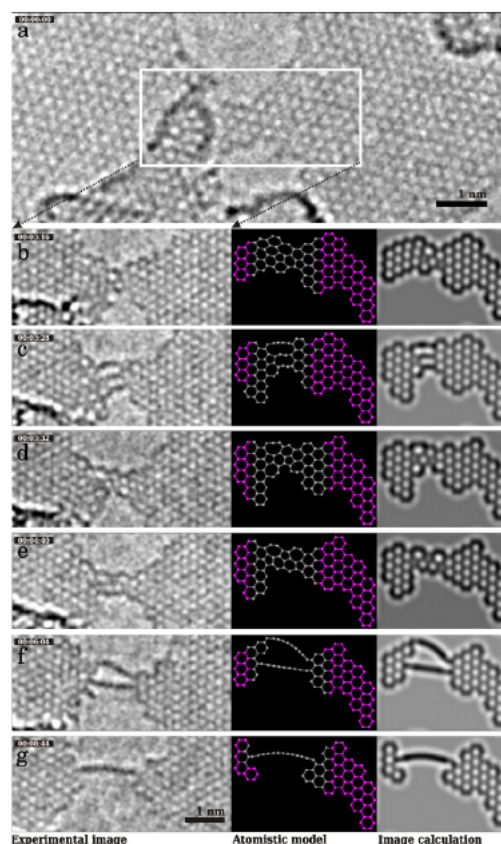
Capítulo 2

Fios unidimensionais de carbono derivados de grafeno

2.1 Introdução

O átomo de carbono tem revelado, nas últimas décadas, uma excepcional capacidade produção de materiais exclusivamente feitos desse átomo. Recentemente, foi produzido, a partir de grafeno, um novo material unidimensional *estável*: cadeias lineares de átomos de carbono [Chuvilin et al., 2009, Jin et al., 2009], nas quais cada átomo de carbono se encontra ligado a apenas dois átomos vizinhos. Uma vez que o diâmetro destas cadeias é aproximadamente o diâmetro do átomo que a constitui —o diâmetro do átomo de carbono é $\sim 1.54 \text{ \AA}$ —, o sistema apenas possui graus de liberdade ao longo da direcção longitudinal da cadeia. Estas cadeias são produzidas a partir de multi-camadas grafeno, por remoção de átomos de carbono através de radiação incidente. As cadeias produzidas por este método são robustas, apresentam tempos médios de vida $\sim 60 \text{ s}$ sob irradiação contínua do feixe de electrões, os quais são acelerados por um potencial $\sim 10^2 \text{ kV}$, apresentando intensidades $\sim 3 \times 10^7 \text{ e}^- \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-2}$. Os átomos de carbono presentes na cadeia podem estar ligados a cada um dos seus vizinhos por ligações duplas ($\cdots = C = C = \cdots$) ou por ligações simples e triplas ($\cdots - C \equiv C - C \equiv \cdots$), podendo, deste modo, formar duas cadeias de tipo distinto. No caso da cadeia com ligações duplas, todos os átomos são equivalentes, pelo que podemos descrever este tipo de cadeias através de uma rede linear com um átomo por célula primitiva e com parâmetro de rede definido pela distância entre dois átomos consecutivos. Por sua vez, na cadeia com ligações alternadas os átomos não são todos equivalentes entre si, sendo, contudo, possível definir uma célula primitiva contendo dois átomos. O primeiro tipo de cadeia é conhecido como cadeia **AA** e o segundo como cadeia **AB**. Estas

Figura 2.1: Imagens de HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) da formação de cadeias de carbono a partir de membranas de grafeno. Em (a) imagem do estado inicial da membrana de grafeno. Nas figuras (b)-(g) imagens de HRTEM da membrana de grafeno, o respectivo modelo atomístico e o cálculo da imagem de TEM a partir do modelo atomístico. Nestas imagens observámos a evolução da membrana de grafeno e das cadeias formadas pela remoção dos átomos de carbono pela interação com os electrões do feixe incidente. Nas figuras (f) e (g) observa-se claramente a presença de cadeias de átomos de carbono entre duas membranas de grafeno. Depois de [Chuvilin et al., 2009].



cadeias são um produto dos danos provocado pelo feixe de electrões incidente sobre as membranas de grafeno, na figura 2.1, observamos a evolução da membrana de grafeno e a formação de cadeias de átomos de carbono. Os métodos de produção de cadeias de átomos de carbono [Chuvilin et al., 2009, Jin et al., 2009] indicam um caminho para a miniaturização de dispositivos electrónicos, visto que estas poderão ser utilizadas para conectar dispositivos electrónicos ou a construção de outros dispositivos moleculares.

2.2 A rede da cadeia linear

Como vimos atrás, é hoje possível produzir, a partir de grafeno, cadeias atómicas unidimensionais, pelo que o estudo de tais sistemas é interessante em si mesmo. Por outro lado, o estudo teórico de cadeias unidimensionais permite discutir um vasto conjunto de conceitos e aplicar variadas técnicas analíticas e numéricas que serão úteis ao estudo das nanofitas de grafeno. Na verdade, iremos ver que as nanofitas de grafeno podem ser mapeadas em cadeias unidimensionais, com dois átomos por célula unitária. Assim, o estudo da cadeia unidimensional com

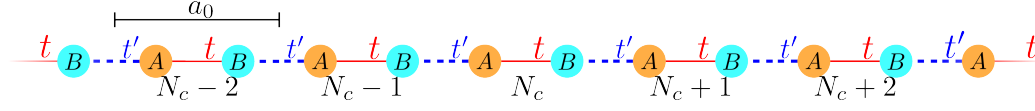


Figura 2.2: Rede linear **AB** infinita. Esta rede possui uma célula unitária com duas espécies atômicas distintas, designadas por A e B , e parâmetro de rede $a_0 = 1$. De acordo com o modelo do electrão fortemente ligado, temos neste problema por dois parâmetros de salto distintos, t e t' .

dois átomos por célula unitária, que levaremos a cabo neste capítulo, tem interesse quer por si, quer como um modelo efectivo de problemas mais complexos. Uma cadeia unidimensional com dois átomos por célula unitária é, vulgarmente, denominada por uma liga binária (ordenada) unidimensional. O nosso interesse é estudar a propriedades electrónicas de uma tal liga binária. Os dois átomos distintos da liga designados, daqui em diante, por A e B . O problema é formulado como se segue: considera-se que a rede é constituída por N_c repetições de uma célula unitária, de comprimento a_0 , e que esta possui dois átomos de espécies diferentes (A e B), como se mostra na figura 2.2. Considerando apenas acoplamento entre os primeiros vizinhos surgem duas energias de salto, t e t' . A primeira energia caracteriza o movimento de um electrão dentro de uma célula unitária, enquanto a segunda representa o movimento daquele entre células unitárias distintas. Assim, em termos dos estados de Wannier, o hamiltoniano escreve-se como

$$\mathcal{H} = \sum_n \epsilon_{A_n} |a, n\rangle \langle n, a| + \epsilon_{B_n} |b, n\rangle \langle n, b| + t (|a, n\rangle \langle n, b| + \text{h.c.}) + t' (|a, n\rangle \langle n-1, b| + \text{h.c.}), \quad (2.1)$$

onde ϵ_{A_n} e ϵ_{B_n} são as energias locais do n -ésimo átomo A e B , n é o índice da célula unitária e h.c. indica o hermitico conjugado. Os *kets* $|a, n\rangle$ e $|b, n\rangle$ representam a orbital de Wannier nos átomos A e B respectivamente. As propriedades electrónicas investigadas neste capítulo são descritas por um caso particular do hamiltoniano (2.1), pois iremos considerar que as energias locais são ambas nulas, isto é, $\epsilon_{A_i} = \epsilon_{B_i} = 0$. As funções de onda deste sistema podem ser escritas como uma combinação linear dos estados de posição nas sub-redes A e B .

$$|\psi\rangle = \sum_n A_n |n, a\rangle + \sum_n B_n |n, b\rangle. \quad (2.2)$$

sendo os coeficientes A_n e B_n determinados pela resolução da equação de Schrödinger, isto é, $H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$, onde E são os valores próprios do problema.

2.3 Estudo analítico de algumas propriedades da liga binária unidimensional

Daqui em diante iremos estudar o espectro, as funções de onda, a densidade de estados, o efeito de fronteira, e de defeitos, de electrões descritos pelo hamiltoniano (2.1). O sistema que nos propomos estudar é suficientemente simples para poder ter soluções analíticas para todas as quantidades atrás mencionadas. Contudo, antes de entrarmos no estudo da liga binária propriamente dito, vamos rever alguns conceitos importantes no contexto de um problema mais simples, o de electrões movimentando-se numa cadeia mono-atómica.

2.3.1 Cadeia linear AA

Cadeia AA infinita

No caso particular de todos os átomos da cadeia serem do mesmo tipo, surgem algumas alterações e simplificações relativamente ao problema da liga binária, ou cadeia AB, como a designaremos deste ponto em diante. Visto existir somente um tipo de átomo, o parâmetro de salto entre quaisquer dois átomos é sempre o mesmo, logo $t' = t$. Note-se, também, que a célula unitária possui somente um átomo e que o parâmetro de rede a_0 toma o valor da distância interatômica. Com estas simplificações o hamiltoniano (2.1) toma a forma

$$\mathcal{H} = \sum_n t (|a, n\rangle \langle n, a| + \text{h.c.}) . \quad (2.3)$$

Visto existir somente um átomo em cada célula unitária, a função de onda escreve-se como

$$|\psi\rangle = \sum_n A_n |n\rangle . \quad (2.4)$$

Neste limite, é possível obter a solução exacta para a relação de dispersão da cadeia linear. A equação de Schrödinger para a célula unitária n pode ser escrita como

$$\langle n|\mathcal{H}|\psi\rangle = E\langle n|\psi\rangle \Leftrightarrow EA_n = t(A_{n+1} + A_{n-1}), \quad (2.5)$$

onde o hamiltoniano é definido em (2.3) e os coeficientes A_n são definidos de modo a respeitarem o teorema de Bloch para a cadeia, isto é

$$A_n = A_k e^{nika_0} . \quad (2.6)$$

O coeficiente A_k pode ser determinado pela normalização da função de onda. Usando a equação (2.6) é possível reescrever a equação de Schrödinger (2.5) como

$$EA_k = t(e^{ika_0} + e^{-ika_0})A_k, \quad (2.7)$$

obtendo-se, assim, a dispersão dos electrões na forma

$$E_k = 2t \cos ka_0. \quad (2.8)$$

Vemos, pois, que neste sistema existe somente uma banda de energia cuja largura de banda é

$$E = 4|t|. \quad (2.9)$$

Uma propriedade de grande interesse é a densidade de estados electrónicos, (*density of states*) (DOS), que determina o número de estados do sistema acessíveis em função da energia, isto é, indica quanto estados com uma determinada energia que podem ser ocupados. No caso do sistema maciço a DOS é calculada por

$$\rho(\epsilon) = \frac{g_s}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \delta(\epsilon - E_k) dk, \quad (2.10)$$

onde E_k é a dispersão de energia do sistema e g_s é degenerescência de spin. O integral da função delta é elementar, obtendo-se

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{2|t|a\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon}{2t}\right)^2}}, \quad (2.11)$$

onde a energia está compreendida no intervalo $[-2t, 2t]$. Em seguida estudaremos como se modifica a função de onda electrónica se os electrões estiverem confinados a uma cadeia de tamanho finito.

Cadeia AA com condições de fronteira fixas

No caso de uma cadeia finita (com N átomos) surgem efeitos devidos à dimensão finita do sistema, sendo, portanto, necessário levar em conta o tipo de condições de fronteira. No caso de uma cadeia finita, com N átomos, as condições de fronteira fixas (CFF) podem ser descritas por

$$A_0 = 0, \quad (2.12a)$$

$$A_{N+1} = 0. \quad (2.12b)$$

A proposta de solução para a função de onda do sistema maciço (2.4), com coeficientes de Wannier definidos por (2.6), não obedece às condições de fronteira da cadeia finita (2.12). Não obstante podemos construir uma função de onda composta pela combinação linear de ondas planas degeneradas, ou seja,

$$A_n = A_k e^{ikna_0} + A_{-k} e^{-ikna_0}. \quad (2.13)$$

Aplicando a condição de fronteira (2.12a), obtemos a relação seguinte

$$A_{-k} = -A_k. \quad (2.14)$$

Recorrendo ao resultado anterior é possível determinar o coeficiente A_n para a função de onda deste sistema, cuja forma explícita é

$$A_n = c \sin(kna_0). \quad (2.15)$$

Impondo agora a segunda condição de fronteira (2.12b) ao coeficiente A_n dado pela equação (2.15) determinamos a quantificação dos números de onda na forma

$$k = \frac{\pi \ell}{(N+1)a_0}, \ell = 0, 1, 2, \dots, N-1. \quad (2.16)$$

Normalizando a função de onda determina-se o coeficiente c ,

$$|c|^2 = \frac{2}{N+1}. \quad (2.17)$$

Assim, o conjunto das equações (2.15), (2.16) e (2.17) especifica univocamente a função de onda deste sistema.

Cadeia AA com condições de fronteira periódicas

No problema com condições de fronteira periódicas (CFP), as amplitudes A_N satisfazem uma das duas condições seguintes (em alternativa)

$$A_0 = A_N, \quad (2.18a)$$

ou

$$A_{N+1} = A_1. \quad (2.18b)$$

Uma vez que a condição de fronteira deste problema é diferente da condição de fronteira da cadeia **AA** com CFF, esperamos obter uma quantificação diferente dos números de onda do sistema. Visto que, neste caso, o sistema não tem fronteiras impenetráveis (como no caso anterior), é natural escolher a função de

onda igual à função de onda da cadeia infinita (2.4). A quantificação do vector de onda neste problema pode ser obtida aplicando a equação (2.18a) ou equação (2.18b) na definição dos coeficientes A_n (2.6), obtendo-se

$$k = \frac{2\pi\ell}{Na_0}, \ell = 0, 1, \dots, N-1. \quad (2.19)$$

Tal como antecipado, as regras de quantificação (2.16) e (2.19) são distintas. Tendo discutido o problema simples de uma cadeia mono-atómica, passaremos, em seguida, ao estudo a liga unidimensional AB. Este problema introduz algumas alterações não triviais, relativamente ao caso anterior.

2.3.2 Cadeia linear AB infinita

Comecemos por considerar o problema da cadeia com $N_c \rightarrow \infty$. Neste limite é possível obter a solução exacta para a relação de dispersão do sistema, generalizando a equação (2.5). Neste caso, a solução da equação de Schrödinger reduz-se à solução do seguinte conjunto de duas equações para as amplitudes A_n e B_n :

$$E\langle n, a | \psi \rangle = \langle n, a | \mathcal{H} | \psi \rangle \Leftrightarrow EA_n = tB_n + t'B_{n-1}, \quad (2.20a)$$

e

$$E\langle n, b | \psi \rangle = \langle n, b | \mathcal{H} | \psi \rangle \Leftrightarrow EB_n = tA_n + t'A_{n+1}. \quad (2.20b)$$

Tal como no caso da cadeia mono-atómica, vamos, também neste caso, escrever as amplitudes no sítios A e B na forma de ondas planas, ou seja

$$A_n = A_k e^{nika_0}, \quad (2.21a)$$

$$B_n = B_k e^{nika_0}. \quad (2.21b)$$

É, pois, possível reescrever a equação de Schrödinger em forma matricial como

$$E \begin{pmatrix} A_k \\ B_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & t + t'e^{-ika_0} \\ t + t'e^{ika_0} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_k \\ B_k \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

A dispersão de energia é obtida determinando os valores próprios da matriz (2.22), os quais decorrem de

$$\det \begin{pmatrix} -E & t + t'e^{-ika_0} \\ t + t'e^{ika_0} & -E \end{pmatrix} = 0. \quad (2.23)$$

Calculando o determinante obtemos as seguintes soluções para a dispersão de energia

$$E(k) = \pm \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt' \cos ka_0}. \quad (2.24)$$

Como seria de esperar, o facto da célula unitária conter dois átomos origina duas bandas de energia, correspondentes às soluções positiva e negativa da equação de Schrödinger do sistema. No caso particular em que $t' = t$, as bandas distintas que podem ser escritas como

$$E(k) = \pm 2t \cos \frac{ka_0}{2} = \begin{cases} 2t \cos \frac{ka_0}{2} \\ 2t \cos \left(\frac{ka_0}{2} + \pi \right) \end{cases}. \quad (2.25)$$

Verificamos que este resultado é coerente com o resultado obtido na subsecção 2.3.1 para a rede linear do tipo **AA**, concretamente com a equação (2.8). Pela equação (2.25) verificamos que uma cadeia de tipo **AB** com parâmetros de salto $t' = t$, é equivalente a uma cadeia **AA** cujo parâmetro de rede é metade do parâmetro de rede da cadeia **AB**, $a_0^{AA} = a_0^{AB}/2$. A presença de duas soluções possíveis (\pm) pode ser compreendida com uma diferença de fase π , no argumento da função trigonométrica presente na equação (2.25). Na figura 2.3 representamos a dispersão de energia para diferentes parâmetros t' , mantendo $t = 1$. As linhas sólidas representam as duas bandas de energia para a cadeia **AB**. O hiato de energia pode ser determinado calculando o mínimo de energia da banda de condução e o máximo da banda de valência. Da análise da dispersão de energia (2.24), verifica-se que estes surgem em $ka_0 = \pm\pi$

$$E_{\text{hiato}} = 2|t - t'|. \quad (2.26)$$

Por sua vez, os extremos da dispersão de energia surgem em $k = 0$, pelo que a largura de banda é dada por

$$E_{\text{l. b.}} = |t + t'| - |t - t'|. \quad (2.27)$$

Da solução equação de Schrödinger (2.21a) determinamos a razão entre os coeficientes B_k e A_k :

$$\frac{B_k}{A_k} = \frac{E}{\phi(k)} = \sqrt{\frac{\phi^*(k)}{\phi(k)}} = \sqrt{\frac{|\phi(k)| e^{i\theta_k}}{\phi(k)}} = e^{i\theta_k/2} = C_k, \quad (2.28)$$

onde $\phi(k) = t + t'e^{-ika_0}$. Visto que, a razão entre os coeficientes A_k e B_k é entre um número e o seu complexo conjugado, esta corresponde a uma diferença

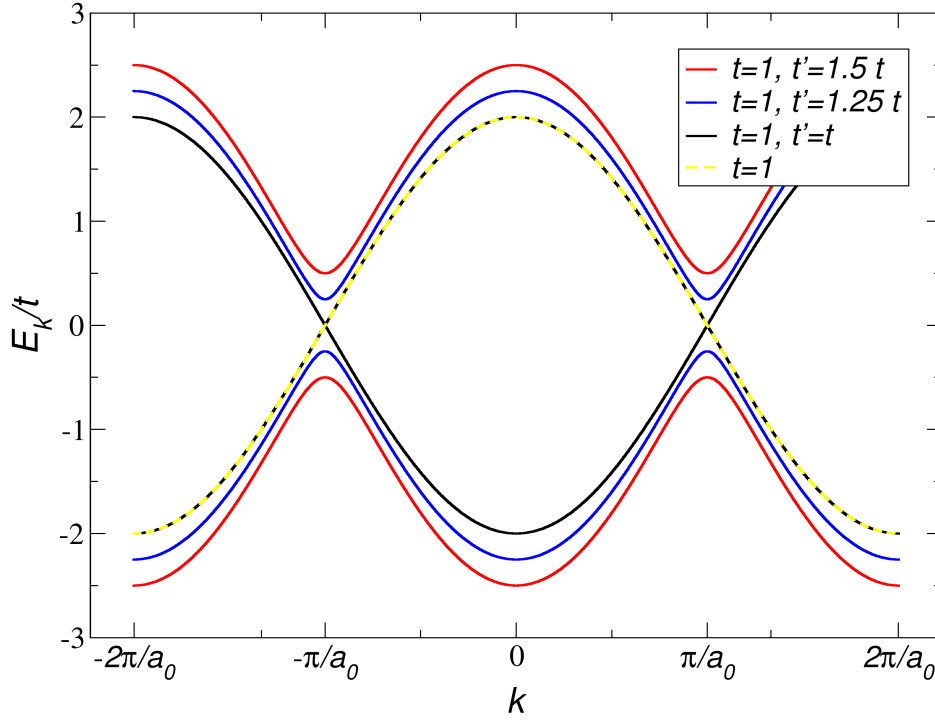


Figura 2.3: Relações de dispersão de cadeias lineares **AB** no limite termodinâmico. Linhas coloridas sólidas representam as duas bandas de dispersão, equação (2.24). No caso particular que uma cadeia com parâmetros de salto $t' = t$ o hiato de energia entre bandas (linhas pretas) é nulo nos pontos $k = \pm \frac{\pi}{2}$. A linha amarela tracejada representa a dispersão de energia de uma cadeia **AA** com parâmetro de rede $a_0^{AA} = a_0^{AB}/2$.

de fase, $\theta_k/2$. A DOS desta cadeia é calculada de modo em tudo semelhante ao cálculo da equação (2.10), obtendo-se

$$\rho(E) = \frac{|E|}{2\pi a_0 |tt'|} \left(1 - \frac{E^2 - t^2 - t'^2}{2 |tt'|} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.29)$$

Tal como no caso da densidade de estados da cadeia **AA**, a equação anterior também possui restrições no domínio da energia, sendo este definido pelos intervalos simétricos $[-|t+t'|, -|t-t'|]$ e $[|t-t'|, |t+t'|]$.

2.3.3 Cadeia AB com condições de fronteira periódicas e número par de átomos

Consideremos, agora, o problema da cadeia linear **AB** com $N = 2N_c$ átomos e CFP. Esta cadeia linear está representada na figura 2.4. Para este sistema

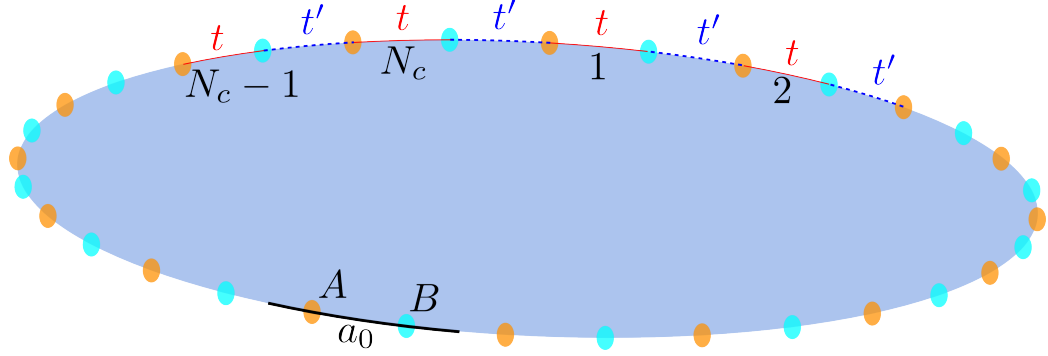


Figura 2.4: Cadeia **AB** finita com CFP. Esta cadeia é constituída por N_c células unitárias dispostas ao longo de uma circunferência, espaçadas entre si por um arco de tamanho a_0 , permitindo deste modo que a última e primeira células unitárias sejam primeiras vizinhas.

o hamiltoniano é o mesmo da secção anterior, diferindo o problema apenas nas condições fronteira, contidas na seguinte equação

$$A_{N_c+1} = A_1. \quad (2.30)$$

A função de onda electrónica para este sistema é dada pela equação (2.2), mas estando a soma restrita apenas aos N_c átomos. Explicitamente temos

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N_c} (A_n|n, a\rangle + B_n|n, b\rangle). \quad (2.31)$$

A equação de Schrödinger para este sistema é idêntica à equação do sistema infinito, equação (2.22). A quantificação do vector de onda é uma consequência das condições de fronteira. No caso particular de CFP, os valores quantificados de k são dados por

$$k = \frac{2\pi\ell}{N_c a_0}, \ell = 0, 1, \dots, N_c - 1. \quad (2.32)$$

Para $\ell = 0$ os coeficientes da função de onda (2.21) são independentes de n e para $\ell = N_c/2$ os coeficientes são proporcionais a $(-1)^n$, consequentemente existem dois estados tais que a densidade de probabilidade é independente de n .

2.3.4 Cadeia AB com condições de fronteira fixas e N par

Consideremos, agora, o problema de uma cadeia **AB** finita com N_c células unitárias e condições de fronteira fixas, como representado na figura 2.5. No



Figura 2.5: Cadeia **AB** finita com N_c células unitárias e condições de fronteira fixas, isto é, o átomo de tipo **A** da primeira célula unitária e o átomo de tipo **B** da última célula unitária apenas interagem com o átomo presente na mesma célula unitária. A célula unitária é igual à célula unitária da cadeia linear **AB** infinita, figura 2.2.

caso da cadeia infinita e da cadeia com condições de fronteira periódicas, verificámos que as funções de onda podem ser descritas por ondas planas. Por sua vez, na cadeia finita com CFF a função de onda do sistema maciço (2.21) não é compatível com as CFF. Assim, e tal como no caso da cadeia **AA** com condições de fronteira fixas, escreveremos a função de onda como uma combinação linear de dois estados degenerados de momento oposto, $|\psi_k\rangle$ e $|\psi_{-k}\rangle$, onde $|\psi_k\rangle$ é definido por

$$|\psi_k\rangle = \sum_n (A_k e^{ikn} |n, a\rangle + B_k e^{ikn} |n, b\rangle), \quad (2.33)$$

representando uma onda que se propaga da esquerda para a direita. Os coeficientes A_k e B_k e a respectiva razão foram introduzidos nas equações (2.21) e (2.28). Para um electrão propagando-se, no sistema infinito, da direita para a esquerda, a função de onda tem a forma

$$|\psi_{-k}\rangle = \sum_n (A_{-k} e^{-ikna_0} |n, a\rangle + B_{-k} e^{-ikna_0} |n, b\rangle). \quad (2.34)$$

Evidentemente a dispersão da energia é idêntica a 2.24, contudo a relação entre os coeficientes da função de onda é diferente é dada por

$$\frac{B_{-k}}{A_{-k}} = \frac{E}{\phi(-k)} = e^{-i\theta_k/2} = C_{-k}, \quad (2.35)$$

onde $\phi(-k) = t + t' e^{ika_0}$. Uma vez que no sistema finito existe reflexão nos extremos da cadeia, iremos escrever a função de onda como uma combinação linear de duas ondas propagando-se em sentidos opostos, isto é

$$\begin{aligned} |\psi\rangle = & \sum_{n=1}^{N_c} (\mathcal{R}_k A_k e^{ikna_0} + \mathcal{R}_{-k} A_{-k} e^{-ikna_0}) |n, a\rangle \\ & + \sum_{n=1}^{N_c} (\mathcal{R}_k A_k C_k e^{ikna_0} + \mathcal{R}_{-k} A_{-k} C_{-k} e^{-ikna_0}) |n, b\rangle. \end{aligned} \quad (2.36)$$

As condições de fronteira fixas traduzem-se nas duas condições seguintes:

$$A_{N_c+1} = 0, \quad (2.37a)$$

e

$$B_0 = 0. \quad (2.37b)$$

Decorrem das condições (2.37a) e (2.37b) e da função de onda (2.36) as seguintes relações entre os coeficientes C_k , C_{-k} , \mathcal{R}_k e \mathcal{R}_{-k}

$$\frac{C_k}{C_{-k}} = e^{i\theta_k} = e^{2ik(N_c+1)a_0}, \quad (2.38a)$$

e

$$\mathcal{R}_{-k} = \frac{A_k C_k}{C_{-k}} \mathcal{R}_k. \quad (2.38b)$$

Assim, podemos escrever a função de onda como

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_{n=1}^{N_c} N_k e^{-i\theta_k/2} e^{-ik(N_c+1)a_0} \sin[k(n - N_c - 1)a_0] |n, a\rangle \\ &+ \sum_{n=1}^{N_c} N_k \sin(kna_0) |n, b\rangle, \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde se introduziu uma nova redefinição das constantes, escrevendo $N_k = 2i\mathcal{R}_k A_k C_k$. Dado que o quociente entre C_k e C_{-k} decorre das equações (2.28) e (2.35), a equação (2.38a) permite determinar a equação de quantificação para o momento k , a qual toma a forma

$$f(k) = t \sin[k(N_c + 1)a_0] + t' \sin(kN_c a_0) = 0, \quad (2.40)$$

onde a constante de normalização N_k é dada por

$$|N_k|^2 = \frac{1}{N_c - \frac{\sin k N_c a_0}{\sin k a_0} \cos[k(N_c + 1)a_0]}. \quad (2.41)$$

Da equação (2.40) é possível obter a quantificação do vector de onda, no entanto esta equação não possui uma solução analítica. As soluções válidas de k são determinadas calculando numericamente os zeros da função $f(k)$, ou, alternativamente pelo método gráfico, como se ilustra na figura 2.6. Da análise da figura 2.6 verificamos que cada intersecção ocorre, aproximadamente, para vectores de onda dados por $k_{\text{aprox}} a_0 = n\pi/N_c$. Na tabela 2.1 apresentamos os

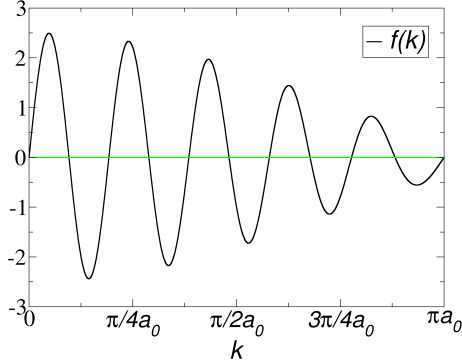


Figura 2.6: A solução da equação (2.40) permite a determinação dos valores quantificados do número de onda k . A determinação dos valores de k pode ser feita graficamente, representando o lado esquerdo da equação (2.40) em função de k e procurando a intersecção dessa curva com o eixo das abcissas. Os resultados apresentados são relativos a uma cadeia **AB** com $N_c = 10$, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}$ e $a_0 = 1$.

resultados para os valores numéricos dos momentos k , comparando-os com a solução aproximada k_{aprox} . Quer pela análise gráfica quer pela solução numérica da equação (2.40) são determinadas $N_c + 1$ soluções para k , no entanto a primeira e última soluções $k = 0, \pi$ geram funções de onda nulas. Visto estas soluções para a função de onda não serem fisicamente admissíveis, os respectivos valores de k são desprezados. Consequentemente, existem somente $N_c - 1$ soluções distintas para k , se nos limitarmos apenas às soluções reais da equação (2.40). Em consequência da simetria partícula/lacuna, as $N_c - 1$ soluções de k permitem determinar $2N_c - 2$ estados próprios do sistema. Deste modo, notamos que faltam dois estados ao problema, visto que no total deveríamos ter $2N_c$ estados. Isso significa que os estados em falta não podem ser estados propagantes, (isto é, com k um número real), pelo que resta a possibilidade de serem estados localizados junto às fronteiras do sistema, descritos pelas soluções da equação (2.40) com valores de k complexos. É, contudo, mais instrutivo tentar construir as funções de onda explicitamente, mesmo sendo estas apenas exactas no limite de cadeias compridas.

Estados de energia nula

Como iremos ver adiante, os estados localizados que mencionámos atrás possuem energia aproximadamente nula, desde que as cadeias sejam compridas. No limite $N_c \gg 1$ verificámos, pela diagonalização numérica (DN) do hamiltoniano do sistema, a existência de estados com energia nula, tipicamente $E_i/t \ll 10^{-6}$. Assim, e nestas condições, podemos colocar $E = 0$ nas equações (2.20), obtendo-se as seguintes relações de recorrência entre os coeficientes da função de onda do sistema:

$$A_n = \left(-\frac{t}{t'}\right)^{n-1} A_1, \quad (2.42a)$$

Tabela 2.1: Quantificação do vector de onda k da cadeia linear **AB**. Comparação das soluções numéricas da equação transcendente (2.40) de quantificação do vector de onda com as soluções determinadas pela aproximação inicial, $k_{\text{aprox}}a = n\pi/N_c$, para uma cadeia AB com $N_c = 10$, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$ e $a_0 = 1$. Note-se que o sistema possui $N_c - 1$ soluções distintas e não triviais compreendidas entre $[0, \pi]$, na medida em que, as soluções $ka = \ell\pi$ geram funções de onda nulas em todos os pontos do espaço.

n	$k_n a_0$	$k_{\text{aprox}} a_0$
1	0	0
2	0.30210	0.31416
3	0.60433	0.62832
4	0.90685	0.94248
5	1.20988	1.12566
6	1.51378	1.57080
7	1.81916	1.88500
8	2.12730	2.19911
9	2.44131	2.51327
10	2.77063	2.82743
11	3.14159	3.14159

$$B_n = \left(-\frac{t}{t'}\right)^{N_c-n} B_{N_c}. \quad (2.42b)$$

Estas relações de recorrências são expressáveis como leis exponenciais. Consequentemente, para $N_c \gg 1$ e para $\frac{t}{t'} > 1$, os coeficientes A_n e B_n rapidamente decaem para valores nulos. Isto significa que podemos utilizar as relações de recorrência para definir as funções de onda em cada sub-rede para cadeias muito largas. Assim, recorrendo à forma dos coeficientes A_n e B_n , equações (2.42), podemos definir dois estados que apenas possuem amplitude finita em uma das sub-redes, e os quais são localizados nos extremos opostos da cadeia. Esses dois estados têm a forma

$$|\psi_a\rangle = A_1 \sum_{n=1}^{N_c} \left(\frac{t}{t'}\right)^{n-1} |n, a\rangle, \quad (2.43a)$$

e

$$|\psi_b\rangle = B_{N_c} \sum_{n=1}^{N_c} \left(\frac{t}{t'}\right)^{N_c-n} |n, b\rangle, \quad (2.43b)$$

onde as constantes de normalização são

$$|A_1|^2 = |B_{N_c}|^2 = \frac{1 - (t/t')^2}{1 - (t/t')^{2N_c}}. \quad (2.44)$$

Recorrendo a combinações simétricas e anti-simétricas das funções de onda $|\psi_a\rangle$ e $|\psi_b\rangle$, podemos construir as funções de onda dos estados localizados do sistema.

$$|\psi_{\pm}\rangle = \sum_{n=1}^{N_c} \left[\frac{A_1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{t}{t'}\right)^{n-1} |n, a\rangle \pm \frac{A_1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{t}{t'}\right)^{N_c-n} |n, b\rangle \right]. \quad (2.45)$$

Na figura 2.7, sobrepomos as funções de onda obtidas por duas diagonalizações numéricas distintas, a diagonalização completa e a diagonalização de Lanczos [Dagotto, 1994, Lehoucq et al., 1998] do hamiltoniano do sistema com as funções de onda analíticas (2.45). Devemos salientar que a solução (2.45) só é exacta para cadeias longas, isto é, $N_c \gg 1$. No entanto como, vemos na figura 2.7 a descrição baseada na equação (2.45) é excelente mesmo para cadeias relativamente pequenas. Igualmente, podemos aferir a qualidade da aproximação (2.45) pela diferença da energia dos estados localizados, calculados numericamente, relativamente a $E = 0$.

Correcção à energia $E = 0$ para cadeias pequenas

Consideremos, agora, cadeias finitas de pequena dimensão $N_c \lesssim 20$. Da diagonalização numérica do hamiltoniano do sistema verificamos que energia dos estados localizados não é exactamente nula. Contudo, mesmo para cadeias muito pequenas, como, por exemplo, com $N_c \sim 5$ com $t/t' = 2/3$ o desvio da energia relativamente a $E = 0$ é muito pequeno (quando comparado com t ou t'), sendo simétrico para os dois estados localizados. Em face disto, desejamos calcular essa correcção ao valor $E = 0$ devido ao tamanho finito das cadeias, recorrendo a teoria de perturbações degeneradas, de acordo com a qual a correcção de primeira ordem à energia de dois estados degenerados devido a uma perturbação $\mathcal{H}^{(1)}$ é dada por [Griffiths, 2005]

$$E_{\pm}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(W_{ii} + W_{jj} \pm \sqrt{(W_{ii} - W_{jj})^2 + 4|W_{ij}|^2} \right), \quad (2.46)$$

onde os elementos de matriz, W_{ij} , são definidos como

$$W_{ij} = \langle \psi_i | \mathcal{H}^{(1)} | \psi_j \rangle, \quad (2.47)$$

sendo os estados ψ_i e ψ_j os dois estados degenerados, escritos de modo a serem ortogonais entre si, ou seja

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j}. \quad (2.48)$$

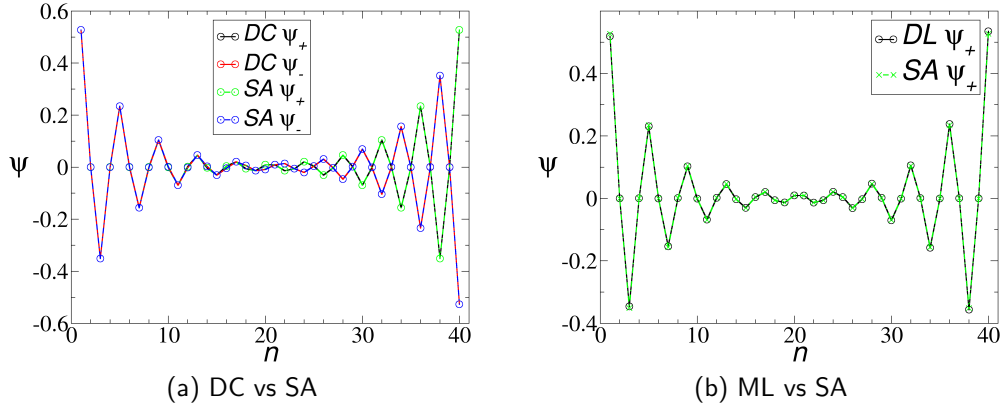


Figura 2.7: Comparação da solução analítica da função de onda dos estados localizados com as soluções obtidas a partir da diagonalização numérica do hamiltoniano do sistema, quer pela diagonalização completa (2.7a), quer pela diagonalização de Lanczos (2.7b), para uma cadeia com $N_c = 20$ células unitárias, com parâmetros de salto $t = 1$ e $t' = \frac{3}{2}t$, $a_0 = 1$ e com CFF. A linha sólida com circunferências representa os resultados da solução analítica, por sua vez a linha vermelha tracejada com "X" representa a solução numérica para a função de onda. A diagonalização numérica de Lanczos apenas determina a solução de um dos estados localizados, concretamente a solução simétrica.

Tal como vimos na subsecção anterior, as funções de onda simétricas e anti-simétricas para os estados localizados, equação (2.45), verificam a condição de normalização (2.48). Analisando o comportamento das funções de onda em cada sub-rede, verifica-se que, mesmo para cadeias de pequena dimensão, apenas no centro da cadeia as amplitudes nos sítios A e B são, para ambos os estados, simultânea e significativamente diferentes de zero, pelo que iremos calcular os elementos de matriz (2.46) aproximando o hamiltoniano da cadeia finita aos termos que apenas contêm os estados de Wannier centrais da cadeia. Como veremos, esta aproximação, aparentemente drástica, é excelente. Uma vez que a ligação entre os átomos centrais da cadeia é diferente no caso de cadeias com número par ou ímpar de células unitárias propomos duas aproximações diferentes para cada um dos casos. Assim, para N_c par e N_c ímpar temos

$$\mathcal{H}^{(1)} = t' [|N', b\rangle \langle a, N' + 1| + |N' + 1, a\rangle \langle b, N'\rangle], N' = \frac{N_c}{2}, \quad (2.49a)$$

e

$$\mathcal{H}^{(1)} = t [|N', a\rangle \langle b, N'| + |N', b\rangle \langle N', a|], N' = \frac{N_c + 1}{2}, \quad (2.49b)$$

Tabela 2.2: Comparação da energia dos estados localizados calculadas pelas correcções à energia dos estados localizados (2.50), com os resultados da diagonalização numérica de Lanczos do hamiltoniano do sistema. Apresentamos os resultados para cadeias com diferentes comprimentos, iguais parâmetros de rede, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$ e CFF.

(a) Cadeias com N_c par			
N_c	$E^{(1)}$	E_{DC}	$\frac{E_{DL}-E^{(1)}}{E_{DL}}\%$
6	7.37278×10^{-2}	7.48961×10^{-2}	1.55980
10	1.44556×10^{-2}	1.44736×10^{-2}	0.12406
16	1.26870×10^{-3}	1.26872×10^{-3}	0.00173
20	2.50607×10^{-4}	2.50607×10^{-4}	0.00009
26	2.20012×10^{-5}	2.20012×10^{-5}	0.00001

(b) Cadeias com N_c ímpar			
N_c	$E^{(1)}$	E_{DC}	$\frac{E_{DL}-E^{(1)}}{E_{DL}}\%$
5	1.11676×10^{-1}	1.14767×10^{-1}	2.69327
11	9.63547×10^{-3}	9.64149×10^{-3}	0.06247
15	1.90306×10^{-3}	1.90313×10^{-3}	0.00359
21	1.67071×10^{-4}	1.67072×10^{-4}	0.00004
25	3.30018×10^{-5}	3.30018×10^{-5}	0.00001

respectivamente. Usando a equação (2.46), obtêm-se os seguintes resultados para, respectivamente, para N_c par e ímpar

$$E_{\pm}^{(1)} = \pm t' \left(-\frac{t}{t'} \right)^{N_c} \frac{1 - (t/t')^2}{1 - (t/t')^{2N_c}}, \quad (2.50a)$$

e

$$E_{\pm}^{(1)} = \mp t' \left(-\frac{t}{t'} \right)^{N_c} \frac{1 - (t/t')^2}{1 - (t/t')^{2N_c}}. \quad (2.50b)$$

Nas tabelas 2.2a e 2.2b comparamos os resultados para a energia dos estados localizados, obtidos através da diagonalização do hamiltoniano do sistema pelo método de Lanczos [Dagotto, 1994, Lehoucq et al., 1998], com os valores calculados pelas equações (2.50a) e (2.50b). Por sua vez, os resultados da DNC são comparados com os resultados das soluções analíticas previstas pelas equações

Tabela 2.3: Comparação da energia dos estados localizados calculadas pelas correcções à energia dos estados localizados (2.50), com os resultados da diagonalização numérica completa do hamiltoniano do sistema. Apresentamos os resultados para cadeias com diferentes comprimentos, iguais parâmetros de rede, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$ e CFF.

(a) Cadeias com N_c par			
N_c	$E^{(1)}$	E_{DC}	$\frac{E_{DC}-E^{(1)}}{E_{DC}}\%$
6	7.37278×10^{-2}	7.48961×10^{-2}	1.55980
10	1.44556×10^{-2}	1.44736×10^{-2}	0.12406
16	1.26870×10^{-3}	1.26872×10^{-3}	0.00173
20	2.50607×10^{-4}	2.50607×10^{-4}	0.00009
26	2.20012×10^{-5}	2.20012×10^{-5}	0.00000
30	4.34591×10^{-6}	4.34591×10^{-6}	0.00000

(b) Cadeias com N_c ímpar			
N_c	$E^{(1)}$	E_{DC}	$\frac{E_{DC}-E^{(1)}}{E_{DC}}\%$
5	1.11676×10^{-1}	1.14767×10^{-1}	2.69327
11	9.63547×10^{-3}	9.64149×10^{-3}	0.06247
15	1.90306×10^{-3}	1.90313×10^{-3}	0.00359
21	1.67071×10^{-4}	1.67072×10^{-4}	0.00004
25	3.30018×10^{-5}	3.30018×10^{-5}	0.00000
31	2.89728×10^{-6}	2.89728×10^{-6}	0.00000

(2.50a) e (2.50b), respectivamente, nas tabelas 2.3a e 2.3b. Perante estes resultados verificamos que as correcções de primeira ordem em teoria de perturbações degenerada para a energia dos estados localizados fornecem uma boa aproximação para a energia dos respectivos estados, visto que mesmo para a cadeia de pequena dimensão com $N_c = 5$, a diferença entre a energia calculada pela DN do hamiltoniano do sistema e o valor previsto pela solução analítica (SA) é inferior a 5%. É de notar, contudo, que a qualidade da aproximação depende criticamente do quociente t/t' . Quando este quociente tende para um, é necessário incluir sucessivamente mais termos à perturbação $\mathcal{H}^{(1)}$.

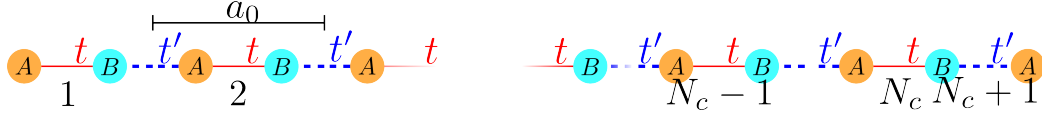


Figura 2.8: Cadeia linear finita com número ímpar de átomos, $N = 2N_c + 1$. Esta cadeia é um caso particular da cadeia **AB** infinita, figura 2.2, com a particularidade de possuir um átomo em excesso. Uma vez que a cadeia é finita, a condição de fronteira na primeira célula unitária restringe o átomo de tipo *A* a trocar electrões somente com o átomo de tipo *B* da mesma célula unitária. De acordo com o hamiltoniano (2.1), o movimento dos electrões é caracterizado pelo parâmetro de salto t . Por sua vez na fronteira oposta, o último átomo não pertence a nenhuma célula unitária, por esta razão definimos que a cadeia é constituída por N_c célula unitárias e um átomo extra. Este átomo é numerado na cadeia como pertencendo à célula unitária $N_c + 1$ e por sua vez a condição de fronteira neste extremo da cadeia restringe este átomo a trocar electrões apenas com o átomo de tipo *B* da célula unitária N_c , sendo esta troca descrita pela parâmetro de salto t' .

2.3.5 Cadeia AB com condições de fronteira fixas e N ímpar

Uma variação do problema anterior consiste em considerar uma cadeia **AB** com um número total ímpar de átomos $N = 2N_c + 1$. Novamente surgem duas opções CFF e CFP. Começemos por estudar a cadeia aberta, ou seja, com CFF tais que

$$B_0 = 0, \quad (2.51a)$$

$$B_{N_c+1} = 0. \quad (2.51b)$$

Esta cadeia possui N_c células unitárias e mais um átomo da espécie *A*, ao qual associamos a amplitude A_{N_c+1} . Este último átomo encontra-se ligado ao átomo B_{N_c} pelo parâmetro de salto t' , como se representa na figura 2.8.

Estados de energia nula

Consideremos, à partida, que existem estados de energia nula. Nesse caso a equação de Schrödinger (2.20) determina a relação entre os coeficientes A_n , A_{n+1} e B_n , B_{n-1} na forma:

$$0 = tB_n + t'B_{n-1} \Leftrightarrow B_{n-1} = -\frac{t}{t'}B_n, \quad (2.52a)$$

$$0 = tA_n + t'A_{n+1} \Leftrightarrow A_{n+1} = -\frac{t}{t'}A_n. \quad (2.52b)$$

Das equações anteriores determinamos relações de recorrência para os coeficientes A_n e B_n ¹

$$A_n = \left(-\frac{t}{t'}\right)^{n-1} A_1, \quad (2.53a)$$

$$B_n = \left(-\frac{t}{t'}\right)^{N_c-n} B_{N_c}. \quad (2.53b)$$

Aplicando a condição (2.51a) na série de recorrência (2.53b) verificamos que os todos coeficientes B_n são nulos, logo a função de onda nos sítios da sub-rede b é sempre nula. Por sua vez os coeficientes A_n dependem são proporcionais ao coeficiente A_1 . Nestas condições, a função de onda toma a forma

$$|\psi\rangle = A_1 \sum_{n=1}^{N_c+1} \left(-\frac{t}{t'}\right)^{n-1} |n, a\rangle. \quad (2.54)$$

Como é usual, coeficiente A_1 é determinado por normalização da função de onda

$$|A_1|^2 = \left[1 - (t/t')^2\right] \left[1 - (t/t')^{2(N_c+1)}\right]^{-1}. \quad (2.55)$$

Recorrendo à equação (2.54) podemos comparar os resultados analíticos com os resultados numéricos, como se ilustra na figura 2.9.

2.3.6 Cadeia AB com fronteira pseudoperiódica e N ímpar

Consideremos agora a cadeia com número ímpar de átomos e condições de fronteira *pseudo periódicas* (CFPP). Esta cadeia possui N_c células unitária e mais um átomo do tipo A , resultando em uma cadeia com $2N_c + 1$ átomos. Neste caso, os átomos A_0 e A_1 estão ligados entre si por um parâmetro de salto α . A figura 2.10 é uma representação deste sistema. A presença do átomo A entre as células unitárias N_c e 1 altera a equação de Schrödinger dos átomos vizinhos:

$$EA_1 = tB_1 + \alpha A_0, \quad (2.56a)$$

$$EB_{N_c} = tA_{N_c} + \alpha a_0. \quad (2.56b)$$

¹A equação (2.52a) permite determinar uma série recursiva que tem início no último elemento B_{N_c} e termina no primeiro termo B_1 . A direcção desta série é oposta à direcção da numeração das células unitárias, para simplificar a escrita da função de onda optamos por inverter a ordem da série em causa, permitindo deste modo, escrever a série de recorrência em função do índice de célula unitária.

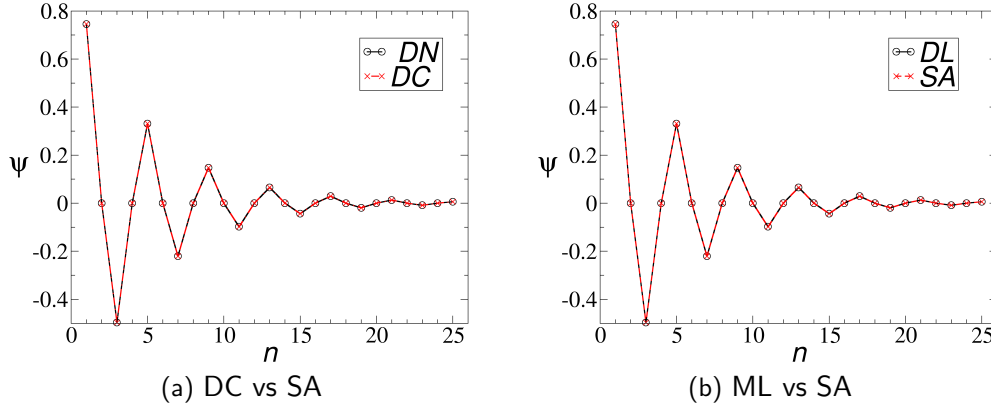


Figura 2.9: Comparação da solução analítica da função de onda dos estados localizados com as soluções obtidas a partir da diagonalização numérica do hamiltoniano do sistema, quer pela diagonalização completa (2.9a), quer pela diagonalização de Lanczos (2.9b), para uma cadeia com $N_c = 12$ células unitárias completas, com parâmetros de salto $t = 1$ e $t' = \frac{3}{2}t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$ e com CFF. A linha sólida com circunferências representa os resultados da solução analítica, por sua vez a linha vermelha tracejada com "X" representa a solução numérica para a função de onda.

Por sua vez a equação de Schrödinger associada à amplitude do átomo A_0 tem a forma

$$Ea_0 = \alpha A_1 + t' B_{N_c}. \quad (2.56c)$$

Estas equações traduzem os efeitos de dimensão finita do sistema e da existência de um átomo em excesso na cadeia.

Estados de energia nula

Procedendo de modo equivalente ao estudo da cadeia **AB** com número ímpar de átomos e CFF, procuramos a existência de estados localizados com energia nula, $E = 0$. Sob esta condição as equações de (2.56a-2.56c) reduzem-se a

$$B_1 = -\frac{\alpha}{t} A_0, \quad (2.57a)$$

$$A_{N_c} = -\frac{t'}{t} A_0, \quad (2.57b)$$

$$B_{N_c} = -\frac{\alpha}{t'} A_1. \quad (2.57c)$$

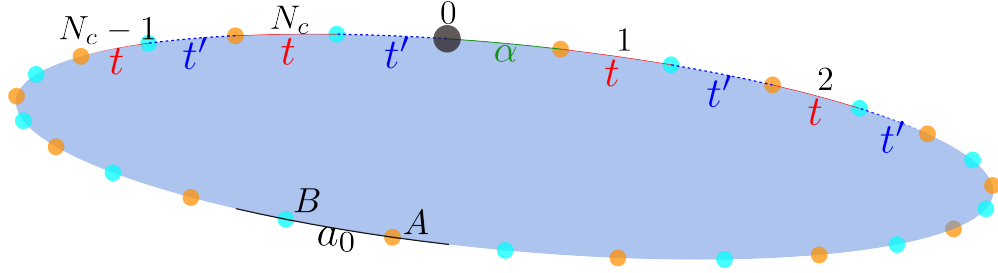


Figura 2.10: Cadeia **AB** fechada com número ímpar de átomos, esta cadeia é semelhante à cadeia **AB** finita com número ímpar de átomos, figura 2.8, contudo neste caso impomos condições de fronteira *pseudo periódicas* (CFPP). Este sistema distingue-se da cadeia periódica pela introdução de um átomo do tipo *A* entre a última e primeira célula unitária.

Pela equação Schrödinger para os átomos pertencentes às células unitárias $1 < n < N_c$, obtemos as relações de recorrência para os coeficientes das sub-redes *A* e *B*, equações (2.53). Recorrendo a estas relações, escrevemos a função de onda localizada em torno do átomo A_0 com a seguinte forma

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N_c} \left[A_1 \left(-\frac{t}{t'} \right)^{n-1} |n, a\rangle + B_{N_c} \left(-\frac{t}{t'} \right)^{N_c-n} |n, b\rangle \right] + a_0 |0, a\rangle. \quad (2.58)$$

Aplicando as restantes condições (2.57a) e (2.57b) na função de onda (2.58) obtemos

$$|\psi\rangle = A_1 \sum_{n=1}^{N_c} \left[\left(-\frac{t}{t'} \right)^{n-1} |n, a\rangle - \left(\frac{\alpha}{t'} \right) \left(-\frac{t}{t'} \right)^{N_c-n} |n, b\rangle \right] + A_1 \left(-\frac{t}{t'} \right)^{N_c} |0, a\rangle, \quad (2.59)$$

onde a constante de normalização é

$$|A_1|^2 = \frac{1 - (t/t')^2}{1 + (\alpha/t')^2 [1 - (t/t')^2] - (t/t')^{2(N_c+1)}}. \quad (2.60)$$

Verificamos que os coeficientes B_1 e A_0 da função de onda (2.59) apenas verificam a condição (2.57a) no limite $N_c \rightarrow \infty$, consequentemente a função de onda apenas representa exactamente os estados localizados no limite $N_c \rightarrow \infty$. No entanto, visto os coeficientes A_n e B_n serem proporcionais a funções exponenciais, os coeficientes em questão tendem para zero se $N_c \gg 1$. Para cadeias suficientemente grandes a função de onda (2.59) é válida. Falta agora discutir para que valores N_c a equação (2.59) é uma boa aproximação à solução exacta.

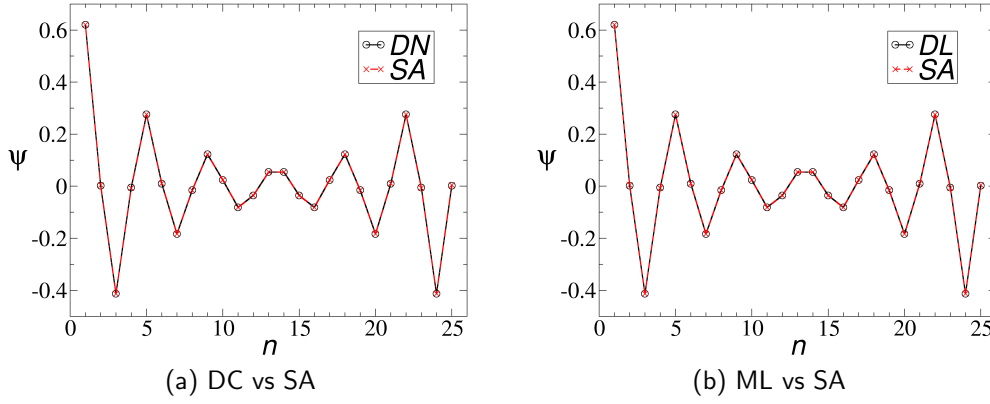


Figura 2.11: Comparação da solução analítica da função de onda dos estados localizados com as soluções obtidas a partir da diagonalização numérica do hamiltoniano do sistema, quer pela diagonalização completa (2.11a), quer pela diagonalização de Lanczos (2.11b), para uma cadeia com $N_c = 12$ células unitárias completas, com parâmetros de salto $t = 1$ e $t' = \frac{3}{2}t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$ e com CFPP. A linha sólida com circunferências representa os resultados da solução analítica, por sua vez a linha vermelha tracejada com "X" representa a solução numérica para a função de onda.

Uma medida da qualidade dessa aproximação é dada pela obediência à restrição $B_{N_c} = -\frac{\alpha}{\nu} A_1$, fornecida acima. A outra é pelo desvio dos valores da energia relativamente ao valor $E = 0$, já que as condições de recorrência assentam na hipótese da existência de estados de energia nula. Na figura 2.11 comparamos a solução da função de onda analítica com a solução proveniente das DNC e DNL do hamiltoniano do sistema.

De acordo com a função de onda para os estado localizado (2.59), o coeficiente A_0 é muito pequeno ~ 0 , conseqüentemente, a sobreposição dos estados $|1, a\rangle$ e $|0, a\rangle$ é desprezável e o tunelamento entre os respectivos estados deverá ser pequeno. No entanto, para cadeias de dimensão suficientemente reduzida $N_c \lesssim 30$ o coeficiente A_0 não é desprezável e como consequência a sobreposição dos estados em questão também não é nula, permitindo deste modo o tunelamento de electrões do átomo A_1 para o átomo A_0 , violando deste modo a condição (2.57a), que exige $B_1 = A_0 = 0$.

Correcção de primeira ordem à energia $E = 0$

Uma vez que mesmo para cadeias de dimensão reduzida $N_c \lesssim 30$ a sobreposição dos estados $|1, a\rangle$ e $|0, a\rangle$ é reduzida, o desvio da energia relativamente a $E = 0$ é pequeno. Assim, isto iremos, agora, calcular os desvios da energia dos estados

Tabela 2.4: Comparação da energia dos estados localizados calculada pela correcção à energia, equação (2.62), com os resultados da diagonalização numérica completa do hamiltoniano do sistema. Apresentamos os resultados para cadeias com diferentes comprimentos, iguais parâmetros de rede, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$, $\alpha = t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$ e CFPP.

N_c	$E^{(1)}$	E_{DC}	$\frac{E_{DC}-E^{(1)}}{E_{DC}}\%$
5	-1.01841×10^{-1}	-1.05371×10^{-1}	3.34937
10	1.33409×10^{-2}	1.33575×10^{-2}	0.12476
15	-1.75666×10^{-3}	-1.75672×10^{-3}	0.12476
20	2.31330×10^{-4}	2.31330×10^{-4}	0.00008
25	-3.04632×10^{-5}	-3.04632×10^{-5}	< 0.00001

localizados usando teoria de perturbações de primeira ordem. Uma vez que o desvio da energia relativamente a $E = 0$ é devido ao tunelamento entre os átomos nos estados $|1, a\rangle$ e $|0, a\rangle$, o hamiltoniano que descrever esse mesmo tunelamento tem a forma

$$\mathcal{H}^{(1)} = \alpha(|1, a\rangle\langle a, 0| + |0, a\rangle\langle a, 1|). \quad (2.61)$$

De acordo com a teoria de perturbações, a correcção de primeira ordem à energia [Griffiths, 2005] é dada por

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \psi | \mathcal{H}^{(1)} | \psi \rangle = 2\alpha A_1^2 \left(-\frac{t}{t'} \right)^{N_c} \\ &\underset{\alpha=t}{=} 2A_1^2 t \left(-\frac{t}{t'} \right)^{N_c}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Os resultados da correcção de primeira ordem à energia do estado localizado são comparados com os resultados provenientes da DN do hamiltoniano do sistema via DNC na e DNL. Na tabela 2.4 apresentamos os resultados da DNC e na tabela 2.5 os resultados da DNL². Dos resultados indicados nessas tabelas, verifica-se que a correcção de primeira ordem gera resultados aceitáveis, mesmo para cadeia muito pequenas (por exemplo, $N_c = 5$), convergindo rapidamente ($N_c \gtrsim 20$) para o valor obtido quer pela DNC quer pela DNL. Das equações (2.62) e (2.60) verificamos que a energia dos estados nulos decresce exponencialmente com o tamanho da cadeia.

²A correcção de primeira ordem à energia do estado localizado $E^{(1)}$ é indicada nas duas tabelas.

Tabela 2.5: Comparação da energia dos estados localizados calculada pela correcção à energia, equação (2.62), com os resultados da diagonalização numérica de Lanczos do hamiltoniano do sistema. Apresentamos os resultados para cadeias com diferentes comprimentos, iguais parâmetros de rede, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$, $\alpha = t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$ e CFPP.

N_c	$E^{(1)}$	E_{DL}	$\frac{E_{LC}-E^{(1)}}{E_{DL}}\%$
5	-1.01841×10^{-1}	-1.05371×10^{-1}	3.34937
10	1.33409×10^{-2}	1.33575×10^{-2}	0.12476
15	-1.75666×10^{-3}	-1.75672×10^{-3}	0.12476
20	2.31330×10^{-4}	2.31330×10^{-4}	0.00008
25	-3.04632×10^{-5}	-3.04632×10^{-5}	0.00002

2.4 Potenciais externos de curto alcance

Nesta secção estudamos a dispersão da energia, a DOS e os estados próprios de cadeias lineares sob o efeito de uma impureza de curto alcance, de uma carga isolada (potencial de Coulomb), de um arranjo periódico de potenciais locais e, por fim, um arranjo não periódicos de potenciais locais ao longo da cadeia. Para minimizar os efeitos devidos ao tamanho finito das cadeias, o estudo da influência dos potenciais externos é feito em cadeias longas e considerando condições de fronteira periódicas.

2.4.1 Potencial externo local

Para iniciar o estudo da influência de potenciais externo sobre o sistema optamos por estudar o efeito de um potencial externo local sobre a célula unitária central de uma cadeia **AB** infinita. O hamiltoniano que representa o potencial criado pela impureza de curto alcance é

$$\mathcal{V} = \varepsilon_0 (|0, a\rangle \langle 0, a| + |0, b\rangle \langle 0, b|), \quad (2.63)$$

onde ε é a intensidade do potencial local sobre os átomos da cadeia **AB**. Recordando o problema do efeito de um potencial externo proporcional à função delta de Dirac, $\delta(x - x_0)$, sobre uma partícula livre, para o qual se sabe que a função de onda decresce exponencialmente com a distância ao ponto x_0 , decidimos propor soluções para a função de onda proporcionais a $e^{-\alpha|n|}$. Nesta subsecção iremos abordar o efeito do potencial local sobre as cadeias infinitas **AA** e **AB**.

Cadeia AA

No caso da cadeia **AA**, o hamiltoniano do sistema toma a seguinte forma

$$\mathcal{H} = t \sum_{n=-\infty}^{\infty} [|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|] + \varepsilon_0 |0\rangle \langle 0|. \quad (2.64)$$

Admitindo que a função de onda electrónica estará localizada em torno da impureza, e por analogia com o problema no contínuo, escrevemos

$$|\psi\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n |n\rangle. \quad (2.65)$$

Para $n = 0$ a equação de Schrödinger tem a forma

$$EA_0 = t(A_1 + A_{-1}) + \varepsilon_0 A_0, \quad (2.66)$$

e supondo que $A_n = \tilde{a}e^{-|n|\alpha}$, obtém-se

$$E - \varepsilon_0 = 2te^{-\alpha}. \quad (2.67)$$

Para valores de n diferentes de zero, a equação de Schrödinger permite calcular a energia do estado localizado, tendo a forma explícita

$$E = 2t \cosh \alpha. \quad (2.68)$$

Uma vez determinada a energia do estado, podemos simplificar a equação (2.67), obtendo deste modo uma relação entre a energia do potencial local e o factor de decaimento da função de onda:

$$\varepsilon_0 = 2t \sinh \alpha. \quad (2.69)$$

Visto fixarmos o valor do potencial local (ε_0) podemos determinar a constante de decaimento da função de onda invertendo a equação anterior.

Cadeia AB

Estudemos agora o efeito de um potencial local numa cadeia **AB**, calculando as funções de onda dos estados localizados e as respectivas energias. Começemos por introduzir o potencial externo, equação (2.63), no hamiltoniano do sistema

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = t \sum_{n=-\infty}^{\infty} [& |n, a\rangle \langle b, n| + |n, b\rangle \langle a, n+1| + \text{h.c.}] \\ & + \varepsilon_0 [|0, a\rangle \langle a, 0| + |0, b\rangle \langle b, 0|]. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Iremos procurar as soluções para a função de onda do sistema na forma

$$|\psi\rangle = \sum_n (A_n |n, a\rangle + B_n |n, b\rangle), \quad (2.71)$$

onde os coeficientes A_n e B_n são os coeficientes dos estados Wannier. Decorre da equação (2.71) que a equação de Schrödinger para cada sub-rede da cadeia toma a seguinte forma

$$(E - \varepsilon_0 \delta_{0,n}) A_n = tB_n + t'B_{n-1}, \quad (2.72a)$$

$$(E - \varepsilon_0 \delta_{0,n}) B_n = tA_n + t'A_{n+1}. \quad (2.72b)$$

Por outro lado, recorrendo à diagonalização numérica do hamiltoniano do sistema, figura 2.12, —o hamiltoniano diagonalizado numericamente é o de uma cadeia **AB** finita com condições de fronteira periódicas³, sob o efeito de um potencial local —verificamos a presença de dois estados localizados em torno da célula unitária $n = 0$. Da análise da figura 2.12 podemos ainda concluir que potenciais externos positivos e negativos geram respectivamente funções de onda simétricas e anti-simétricas. Inspirados pelos resultados numéricos, propomos a seguinte solução para a função de onda do sistema

$$\begin{aligned} |\psi_{\pm}\rangle = & \sum_{n=-\infty}^{-1} (B |n, a\rangle \pm A |n, b\rangle) e^{n\alpha} + A c_0 (|0, a\rangle \pm |0, b\rangle) \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} (A |n, a\rangle \pm B |n, b\rangle) e^{-n\alpha}, \end{aligned} \quad (2.73)$$

onde a exponencial real assegura o decaimento da função de onda com a distância à célula unitária central, $n = 0$, e por sua vez a troca de sub-rede dos coeficientes A e B para $n < 1$, assegura a simetria ou anti-simetria da função de onda. Escrevendo a equação de Schrödinger no caso particular de $n > 1$ (ou, equivalentemente, para $n < 1$) obtemos

$$EA = \pm B (t + t'e^{\alpha}), \quad (2.74a)$$

$$EB = \pm A (t + t'e^{-\alpha}), \quad (2.74b)$$

³Utilizamos o hamiltoniano de uma cadeia **AB** com condições de fronteira periódica, porque tal como vimos na secção (2.3), esta é a única cadeia **AB** finita que não possui estados localizados

o que permite determinar a energia dos estados localizados na forma

$$E = \lambda \sqrt{(t + t'e^{-\alpha})(t + t'e^{\alpha})}, \quad (2.75)$$

e onde $\lambda = \pm 1$ representa as duas energias possíveis dos estados localizados. Da equação de Schrödinger podemos ainda determinar o quociente entre as amplitudes A e B , tal que

$$\frac{B}{A} = \pm \lambda \sqrt{\frac{t + t'e^{-\alpha}}{t + t'e^{\alpha}}}. \quad (2.76)$$

Notar que a equação (2.76) representa o quociente entre as amplitudes A e B em quatro casos distintos: o sinal \pm representa a escolha de função de onda respectivamente simétrica ou anti-simétrica, enquanto o coeficiente $\lambda = \pm$ representa os estados de energia negativa ou positiva. Escrevendo agora a equação de Schrödinger para $n = 1$ (ou, equivalentemente, $n = -1$)⁴ obtemos as seguintes relações

$$EAe^{-\alpha} = \pm (Bte^{-\alpha} + Ac_0t'), \quad (2.77a)$$

$$\pm EBe^{-\alpha} = A(te^{-\alpha} + t'e^{-2\alpha}), \quad (2.77b)$$

Finalmente, na célula unitária central, $n = 0$, a equação de Schrödinger é equivalente para os dois átomos da célula unitária central, sendo esta propriedade uma consequência da simetria da proposta da função de onda (2.73),

$$(E - \varepsilon_0) Ac_0 = \pm (tAc_0 + t'Ae^{-\alpha}). \quad (2.78)$$

Combinando as equações (2.77a) e (2.78) podemos determinar uma relação entre o potencial local ε_0 e a constante de decaimento α

$$\varepsilon_0^{(\pm)} = t \left(\lambda \sqrt{\frac{t + t'e^{\alpha}}{t + t'e^{-\alpha}}} \mp 1 \right), \quad (2.79)$$

onde o sobrescrito \pm indica se o tipo de simetria da função de onda dos estados localizados. Tal como na equação (2.76), a equação (2.79) engloba os quatro tipos de estados localizados possíveis. Em qualquer um destes casos a equação é transcendente, e como tal não é possível resolvê-la analiticamente em ordem a

⁴Note-se que as equações de Schrödinger para os átomos nas células unitárias, $n < 1$, são equivalente às equações (2.77), no entanto, devido à forma da função de onda (2.73) a equação (2.77a) é determinada para os átomos presentes na sub-rede B e a equação (2.77b), por sua vez, é determinada pelos átomos presentes na sub-rede A .

α . Resolvendo numericamente a equação (2.79) verificamos que, para a função de onda simétrica, a solução da equação (2.79) apenas converge se e só se $\varepsilon_0 > 0$ e $\lambda = 1$. Por sua vez, para a função de onda anti-simétrica a solução da equação (2.79) converge se e só se $\varepsilon_0 < 0$ e $\lambda = -1$. Perante o exposto, verificamos que a função de onda (2.73) determina apenas a solução de um estado localizado, concretamente o estado simétrico se $\varepsilon_0 > 0$ ou estado anti-simétrico se $\varepsilon_0 < 0$, isto porque ψ_+ só é válida se $\lambda = 1$ e ψ_- só é válida se $\lambda = -1$. Pela análise dos resultados numéricos, figura 2.12, verificamos que a função de onda do estado localizado que não é descrito pela equação (2.73), possui um comportamento ligeiramente distinto do comportamento desta. Nomeadamente, o sinal dos coeficientes de cada sub-rede, A e B alterna com o índice de célula, isto é, a função de onda é proporcional a $(-1)^n$. Com base nesta observação, propomos duas novas soluções para a função de onda, uma simétrica e outra anti-simétrica, tais que

$$\begin{aligned} |\psi_{\pm}\rangle = & \sum_{n=-\infty}^{-1} (-1)^n (B |n, a\rangle \pm A |n, b\rangle) e^{n\alpha} + A c_0 (|0, a\rangle \pm |0, b\rangle) \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (A |n, a\rangle \pm B |n, b\rangle) e^{-n\alpha}. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Repetindo o procedimento aplicado a quando da discussão relativa à função de onda (2.73), determinamos a energia do estado na forma

$$E = \lambda \sqrt{(t - t'e^{-\alpha})(t - t'e^{\alpha})}, \quad (2.81)$$

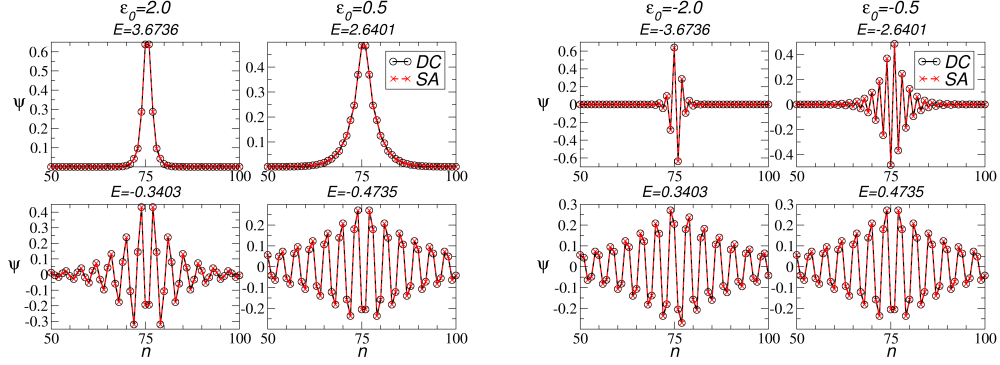
sendo o quociente entre as amplitudes A e B dado por

$$\frac{B}{A} = \pm \lambda \sqrt{\frac{t - t'e^{-\alpha}}{t - t'e^{\alpha}}}. \quad (2.82)$$

Tal como a equação (2.76), também a equação (2.82) representa, em princípio, representa quatro casos distintos. Igualmente se determina a relação entre o potencial local ε_0 e a constante de decaimento α na forma

$$\varepsilon_0^{(\pm)} = t \left(\lambda \sqrt{\frac{t - t'e^{\alpha}}{t - t'e^{-\alpha}}} \mp 1 \right). \quad (2.83)$$

Verificamos que, tal como no caso da equação (2.76), a equação (2.82) também é transcendente e consequentemente a constante de decaimento, α , é determinada numericamente. Resolvendo numericamente a equação (2.83) para a proposta de função de onda simétrica, verifica-se que a solução apenas converge se e só se



(a) Potencial local positivo, onde a função de onda analítica do estado com energia positiva é determinada pela equação (2.73) e por sua vez o estado com energia negativa é determinada pela equação (2.80).

(b) Potencial local negativo, onde a função de onda analítica do estado com energia positiva é determinada pela equação (2.73) e por sua vez o estado com energia negativa é determinada pela equação (2.80).

Figura 2.12: Comparação dos resultados analíticos com os resultados da DNC do hamiltoniano do sistema para as funções de onda de estados localizados pela presença de um potencial local externo, de intensidade ε_0 , para cadeias com CFP, $N_c = 75$, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$ e parâmetro de rede $a_0 = 1$.

$\varepsilon_0 > 0$ e $\lambda = 1$. No caso da função de onda anti-simétrica a solução da equação (2.83) apenas converge se e só se $\varepsilon_0 < 0$ e $\lambda = -1$. Na figura 2.12 comparamos as soluções analíticas das funções de onda dos estados localizados com os resultados analíticos com a DN do problema para as diferentes combinações de energia do estado e potencial externo. Na tabela 2.6 comparamos a energia de vários estados localizados, quer obtidas a partir da diagonalização numérica quer a partir da solução das equações (2.75) e (2.81). Quando comparamos a cadeia linear **AB** na ausência e na presença de um potencial local, notamos os seguintes resultados qualitativos para este último caso:

- Presença de um estado com energia no interior do hiato entre bandas⁵.
- Existência de um estado com energia fora dos limites mínimo da banda de valência ou máximo da banda de condução.
- Presença de dois estados localizados em torno da célula unitária à qual se aplicou o potencial externo.⁶

⁵No caso da cadeia com CFF surge a presença de mais um estado no hiato de energia para além dos dois estados com energia nula

⁶No caso da cadeia com CFF presença de quatro estados localizados, sendo dois destes

Tabela 2.6: Energia dos estados localizados (2.75) em função do potencial externo ε_0 para $N_c = 75$, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$ e CFF pela SA e pela DNC.

ε_0	$E < 0$		$E > 0$	
	E_{SA}	E_{DC}	E_{SA}	E_{DC}
$-2.0t$	-3.6735991	-3.6735991	0.3402657	0.3402657
$-1.0t$	-2.9270509	-2.9270509	0.4270509	0.4270510
$-0.5t$	-2.6401284	-2.6401284	0.4734618	0.4734674
$0.5t$	-0.4734618	-0.4734674	2.6401284	2.6401284
$1.0t$	-0.4270509	-0.4270510	2.9270509	2.9270509
$2.0t$	-0.3402657	-0.3402657	3.6735991	3.6735991

Perante os resultados obtidos concluímos, que a presença de um potencial local actuando sobre o sistema gera estados localizados que quebram a simetria partícula buraco.

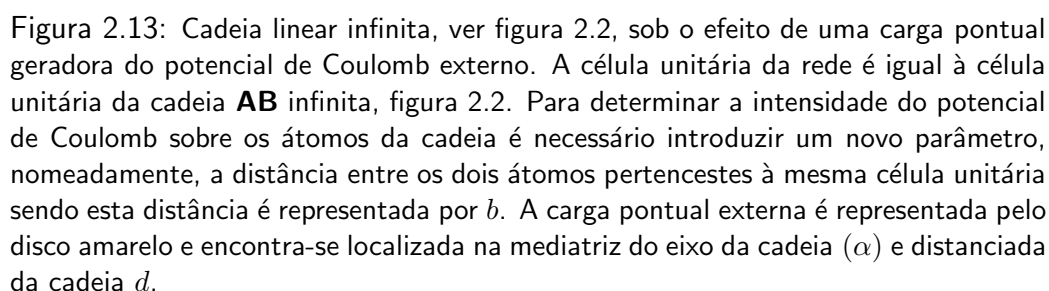
2.4.2 Impurezas carregadas

Na secção anterior verificámos que impurezas cuja interacção é de curto alcance, e portanto dando origem a potenciais locais, induzem estados localizados no sistema, cujas energias e funções de onda podemos calcular. Nesta secção, iremos estudar o efeito de potenciais de longo alcance, como o caso do potencial de Coulomb, na formação de estados localizados. A carga responsável pelo potencial de Coulomb estará localizada no centro do sistema, conforme apresentado na figura 2.13. O potencial de Coulomb pode ser descrito como

$$\mathcal{V} = \frac{\gamma}{r}. \quad (2.84)$$

Contrariamente ao caso dos estados localizados produzidos por potenciais locais, não é possível encontrar a expressão analítica dos estados localizados produzidos por uma impureza de carga, devido à natureza de longo alcance do potencial. Assim, iremos comparar as soluções numéricas dos estados localizados produzidos por uma impureza de carga com os estados equivalentes produzidos por uma impureza de curto alcance. Para criarmos um termo de comparação entre os resultados provenientes dos dois potenciais externos, redefinimos o potencial de Coulomb tal que o potencial externo sobre os átomos mais próximos da impureza

consequência das condições de fronteira fixas.


$$\mathcal{V}(r_1) = \varepsilon_0 \Leftrightarrow \sqrt{\left(\frac{b}{2}\right)^2 + d^2} = \frac{\gamma}{\varepsilon_0}, \quad (2.85)$$

Da diagonalização numérica do hamiltoniano do sistema verificamos que a presença de um potencial de Coulomb induz a presença de dois estados localizados, tal como no caso do potencial local, um de energia positiva e outro de energia negativa. No caso de um potencial externo positivo, o estado com energia positiva possui energia superior ao máximo da energia da banda de condução; por sua vez, o estado com energia negativa encontra-se no hiato de energia entre as bandas. No caso de um potencial externo negativo, o estado com energia positiva encontra-se compreendido no hiato de energia e o estado com energia negativa possui energia inferior ao mínimo da banda de valência. Verifica-se também que a forma dos estados localizados é semelhante à dos estados produzidos por uma impureza de curto alcance. Na figura 2.14 apresentamos as funções onda dos estados próprios do sistema determinadas por DNC e as funções de onda calculadas

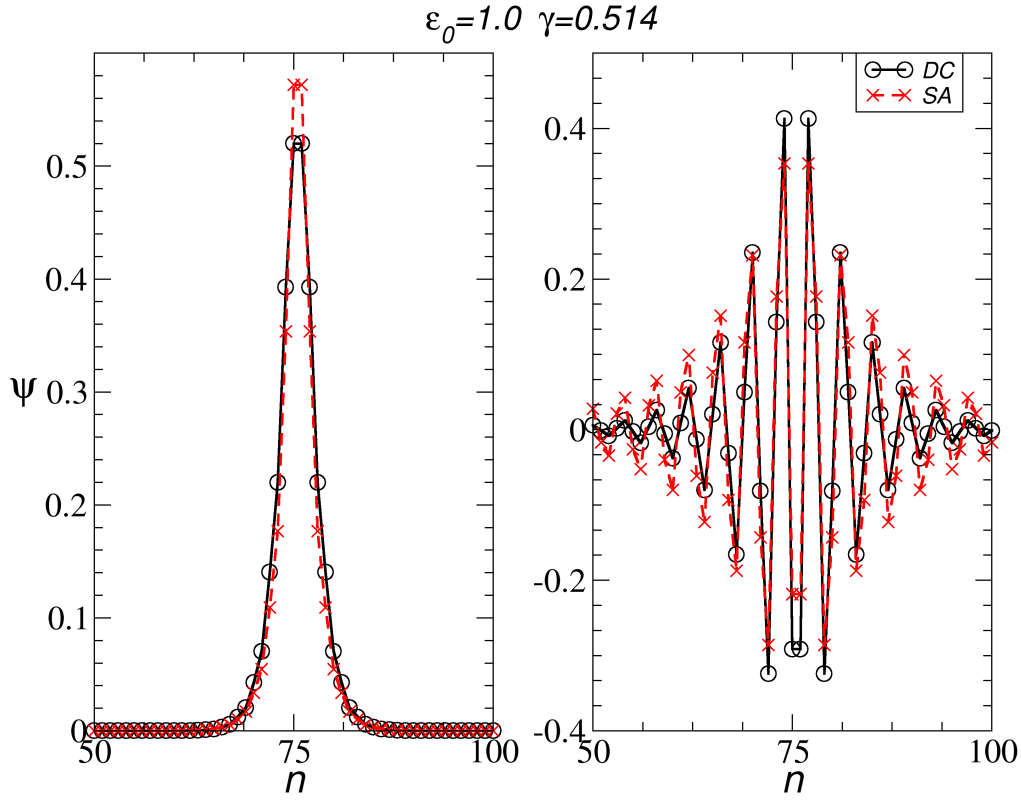


Figura 2.14: Comparação da solução numérica das funções de onda dos estados localizados do hamiltoniano do sistema sob o efeito do potencial de Coulomb, caracterizados pela equação (2.85), com as soluções analíticas de uma cadeia **AB** sob o efeito de um potencial local ε_0 . Apresentamos os resultados para cadeias com CFP, $N_c = 75$, $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$, $\varepsilon_0 = t$, a_0 , $d = 0.45a$ e $b = a/2$.

pela solução analítica na presença de um potencial externo de curto alcance, tal que a intensidade deste potencial está relacionado com o potencial de Coulomb pela relação (2.85). Do estudo numérico da localização dos estados próprios por uma impureza carga, verifica-se que, o modelo do potencial de curto alcance, descrito na subsecção 2.4.1, apenas permite uma aproximação considerável para o sistema, se e só se

$$\frac{\mathcal{V}(r_2)}{\mathcal{V}(r_1)} \ll 1. \quad (2.86)$$

Atendendo à natureza de potencial produzido por uma partícula carga (potencial de longo alcance inversamente proporcional à distância) a aproximação ao modelo do potencial local, encontra-se sujeita à localização da partícula carregada. Isto porque, a condição anterior apenas verifica-se se $d/a_0 \ll 1$ e $b/a_0 < \frac{1}{2}$.

2.4.3 Distribuição aleatória de potenciais de curto alcance

Na subsecção 2.4.1 estudámos o efeito de um potencial externo local sobre o sistema, calculando a energia e respectiva função de onda para os localizados. Uma vez determinadas as propriedades básicas de um sistema sob o efeito de uma única impureza, estamos agora interessados em estudar o efeito de um conjunto de potenciais de curto alcance dispersos aleatoriamente pelo sistema. Para tal, definimos o potencial externo como

$$\mathcal{V} = \sum_{n=\{n_1, n_2, \dots, n_{imp}\}} \varepsilon_0 (|n, a\rangle\langle n, a| + |n, b\rangle\langle n, b|), \quad (2.87)$$

onde $\{n_1, n_2, \dots, n_{imp}\}$ é um conjunto com N_{imp} elementos. Os elementos deste conjunto são índices de célula unitária aleatórios, compreendidos no intervalo $[1, N_c]$, que representam os índices de célula unitária afectadas pelo potencial de curto alcance. Verificou-se que, para baixas concentrações de impurezas, e em cadeias suficientemente longas, os estados localizados produzidos são bem descritos pelos estados de uma única impureza. Isto decorre do facto das impurezas estarem muito diluídas e, portanto, quase não interagem entre si. Na tabela 2.7 comparamos a energia de alguns estados localizados com a energia prevista pelo hamiltoniano do problema de um potencial de curto alcance. Note-se que, mesmo para baixas concentrações de impurezas pode existir sobreposição de estados localizados como consequência da pequena separação entre as impurezas, e como tal os resultados derivados na subsecção 2.4.1 não são aplicáveis. Verifica-se, também, que as funções de onda dos estados apresentados na tabela 2.7 são muito bem descritas recorrendo às soluções analíticas para as funções de onda localizadas devidas a um potencial de curto alcance, originado por uma impureza não carregada, equações (2.73) e (2.80).

2.4.4 Arranjo periódico de impurezas de curto alcance

Nas subsecções anteriores verificámos que a introdução de impurezas no sistema induz a presença de estados localizados com energia não pertencente à dispersão dos restantes estados propagantes. Agora queremos investigar o efeito de um arranjo periódico de impurezas —uma super-rede— nos estados de energia e na correspondente densidade de estados de um sistema que, já por si, é constituído por uma rede periódica de átomos. Recordando o problema do efeito de um potencial periódico sobre um gás de electrões livres verifica-se que o potencial externo induz hiatos de energia na dispersão de energia e na DOS [Ashcroft and Mermin, 1976]. A sobreposição de uma super-rede com parâmetro de rede superior ao parâmetro de rede da cadeia **AB**, $a_{ext}/a_0 > 1$, gera vectores da rede recíproca, $\mathbf{G}_{ext} = \frac{2\pi}{a_{ext}} \mathbf{e}_x$, menores que os vectores da rede recíproca da cadeia

Tabela 2.7: Comparação da energia dos estados localizados por potenciais locais ε_0 distribuídos aleatoriamente pela cadeia **AB** com a solução analítica da energia de um potencial local ε_0 (2.75). Comparamos 4 resultados provenientes da diagonalização numérica do sistema com as soluções analíticas dos estados localizados por um potencial local para uma cadeia com $N_c = 1200$, $N_{imp} = 20$, $t = 3.0$, $t' = 6.6$, $\varepsilon_0 = \frac{5}{3}t$ e CFP.

n	E_{DN}	E_{SA}	$\delta = \frac{E_{SA} - E_{DN}}{E_{DN}} \%$
588	-2.87903259	-2.87903244	$-5.210083432 \times 10^{-6}$
589	-2.87903254		$-3.473389010 \times 10^{-6}$
590	-2.87903252		$-2.778711230 \times 10^{-6}$
591	-2.87903252		$-2.778711230 \times 10^{-6}$
1188	12.0040325	12.0040324	$-8.330533876 \times 10^{-7}$
1189	12.0040325		$-8.330533876 \times 10^{-7}$
1190	12.0040325		$-8.330533876 \times 10^{-7}$
1191	12.0040325		$-8.330533876 \times 10^{-7}$

AB, $\mathbf{G}_0 = \frac{2\pi}{a_0} \mathbf{e}_x$. A presença destes novos vectores \mathbf{G}_{ext} , induz a abertura de hiatos transformando a dispersão de energia da cadeia **AB**, numa nova dispersão de energia composta por um conjunto de mini-bandas. Para proceder a este estudo sobrepomos sobre uma cadeia **AB** um potencial externo periódico, constituído pela repetição periódica de impurezas de curto alcance com parâmetro de rede a_{ext} , ver figura 2.15. Consequentemente os vectores da rede recíproca associados ao potencial periódico externo são submúltiplos do vector da rede recíproca, isto é, $\mathbf{G}_{ext} = \frac{a_0 \mathbf{G}_0}{a_{ext}}$. Por analogia com o efeito de um potencial periódico externo sobre uma gás de electrões livres[Ashcroft and Mermin, 1976] que, induz hiatos na dispersão de energia para vectores de onda pertencentes aos planos de Bragg, a presença de um potencial periódico sobre a cadeia **AB** também induz hiatos na dispersão de energia da cadeia **AB** nos planos de Bragg definidos pelos vectores da rede recíproca \mathbf{G}_{ext} . Assim um potencial externo induz hiatos de energia para números de onda

$$k = \frac{G_{ext}}{2} = \frac{a_0 \pi}{a_{ext}}, \quad (2.88)$$

e em todos os seus múltiplos inteiros, tais que $ka_0 < \pi$. Uma vez que os estudos numéricos exigem dimensão finita do sistema, optamos por utilizar cadeias de grande dimensão $N_c > 10^4$, minimizando deste modo os efeitos da dimensão finita do sistema e CFP para evitar a presença de estados localizados. Por sua vez, a periodicidade do potencial externo pode ser assegurada, impondo por exemplo, a seguinte relação entre o número de células unitárias da cadeia e o

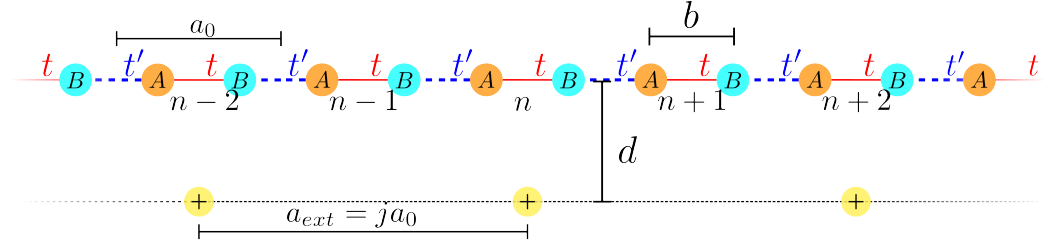


Figura 2.15: Rede linear **AB** infinita, cuja distância entre átomos no interior da célula unitária é b , sob o efeito de um potencial periódico paralelo à cadeia **AB**. Os discos amarelos indicam a localização dos potenciais de Coulomb blindados, isto é, potenciais curto alcance que apenas actuam sobre os átomos da célula unitária mais próxima. Este arranjo periódico externo possui parâmetro de rede a_{ext} e encontra-se a uma distância d da cadeia **AB**.

número de impurezas

$$\frac{N_c}{N_{ext}} = j, \quad j = 1, 2, \dots \quad (2.89)$$

onde N_{ext} é o número de impurezas que originam o potencial periódico externo. Uma vez que, o potencial externo também verifica as CFP, o parâmetro de rede é dado por

$$a_{ext} = ja_0 \quad (2.90)$$

O hamiltoniano do sistema é construído pela adição de um potencial externo \mathcal{V} ao hamiltoniano da cadeia **AB** (2.1), tendo este a forma

$$\mathcal{V} = \sum_{k=1}^{N_{ext}} \varepsilon_0 (|n_k, a\rangle \langle n_k, a| + |n_k, b\rangle \langle n_k, b|), \quad (2.91)$$

onde n_k é o índice da célula sobre a qual é aplicado o potencial externo ε_0 , em que $n_k = jk + l$, por sua vez, l é o índice da primeira célula unitária sobre a qual é aplicado o potencial. Este potencial adiciona a alguns dos elementos diagonais da matriz hamiltoniana a energia ε_0 , pelo que esta mantém a sua forma tridiagonal. Uma vez definido o parâmetro de rede (2.90) do potencial externo periódico, determinamos os vectores onda onde os hiatos de energia são induzidos

$$k = \frac{G_{ext}}{2} = \ell \frac{\pi}{ja_0}, \ell = 1, 2, \dots, j. \quad (2.92)$$

Nas figuras 2.16 e 2.17 apresentamos a dispersão de energia e DOS para quatro cadeias **AB** iguais sob o efeito de potenciais periódicos com razão entre

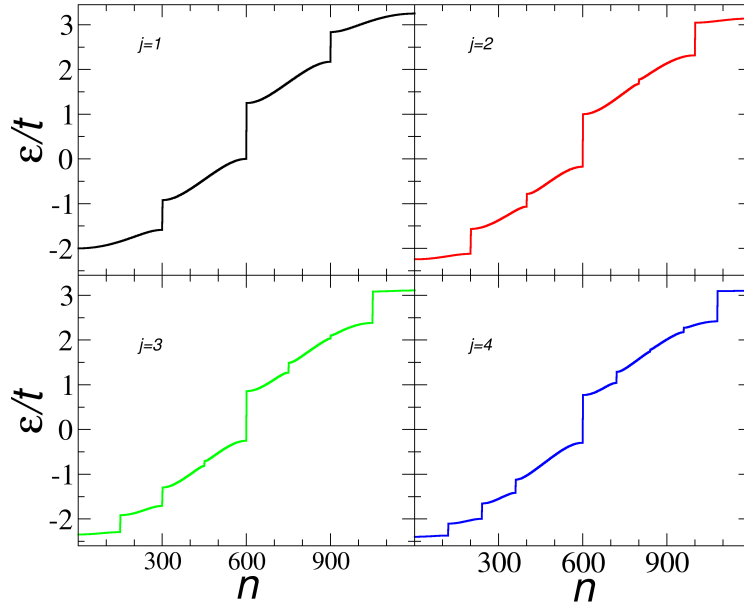


Figura 2.16: Dispersão de energia para cadeias **AB** sob o efeito de um potencial externo periódico $a_{ext} > a_0$. Apresentamos quatro dispersões de energia de cadeias **AB** com $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$ e $N_c = 1200$, $\varepsilon_0 = t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$, linha negra $a_{ext} = 2a_0$, linha vermelha $a_{ext} = 3a_0$, linha verde $a_{ext} = 4a_0$ e linha azul $a_{ext} = 5a_0$. Verifica-se que a presença do potencial periódico externo com parâmetro de rede $a_{ext} = ja_0$, onde j é um inteiro, introduz j hiatos de energia em cada banda de dispersão.

parâmetros de rede $j = 2, 3, 4, 5$. Nesta verificamos a abertura de hiatos de energia nos pontos definidos pela equação (2.92). Verifica-se que, para $j \gtrsim 5$ alguns dos hiatos são muito reduzidos e não é possível verificar a presença destes na dispersão de energia, contudo, observando a DOS, para as energia cujo número de onda é definido pela equação (2.92), verifica-se que, a DOS decresce significativamente. Da análise das funções de onda resultantes da diagonalização do hamiltoniano do sistema não verificamos a presença de estados localizados no sistema, portanto concluímos que um arranjo periódico de impurezas, sejam elas de curto ou de longo alcance, não produz estados localizados electrónicos localizados, em claro contraste com o caso de uma distribuição aleatória de impurezas.

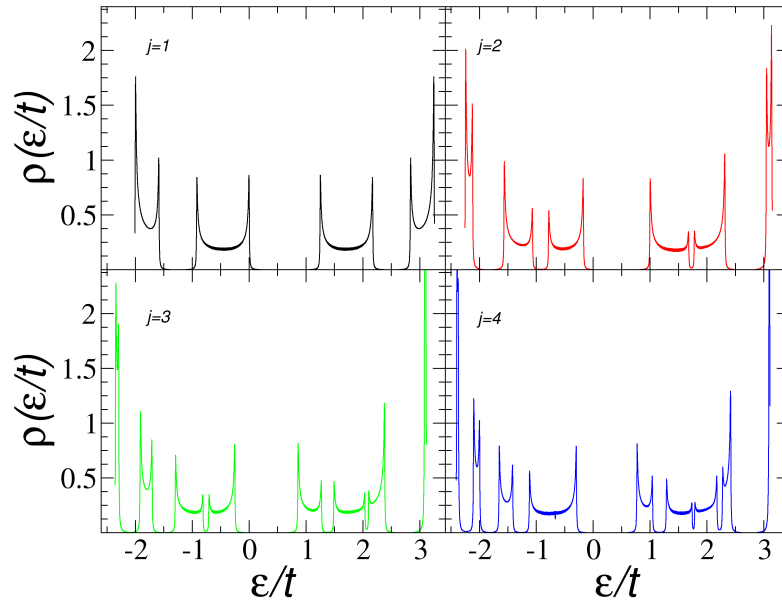


Figura 2.17: DOS para cadeias **AB** sob o efeito de um potencial externo periódico $a_{ext} > a_0$. Apresentamos a DOS para quatro dispersões de energia de cadeias **AB** com $t = 1$, $t' = \frac{3}{2}t$ e $N_c = 1200$, $\varepsilon_0 = t$, parâmetro de rede $a_0 = 1$, linha negra $a_{ext} = 2a_0$, linha vermelha $a_{ext} = 3a_0$, linha verde $a_{ext} = 4a_0$ e linha azul $a_{ext} = 5a_0$. Comparando a DOS com a dispersão de energia (2.16) confirma-se a presença de j hiatos de energia em cada banda de energia.

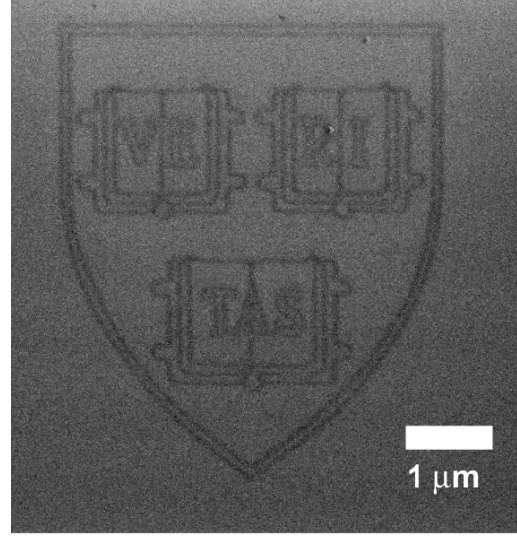
Capítulo 3

Nano-fitas de grafeno

3.1 Introdução

No decorrer do último ano foram descobertos variados métodos de produção de nanofitas de grafeno de larguras $L \lesssim 50$ nm. Estas nanofitas podem ser obtidas através de um conjunto de técnicas: corte de nanotubos de carbono ao longo da direcção longitudinal por sonificação em solvente orgânico [Jiao et al., 2010]; esfoliação de nanofitas por força electrostática, a partir de deslocações introduzidas em grafite, por colisões de aglomerados de átomos metálicos com amostras de grafite [Sidorov et al., 2010]; aquecimento por efeito de Joule e irradiação com feixe de electrões [Jia et al., 2009]; e por litografia, utilizando um feixe de iões de hélio produzidos por um novo tipo de microscópio [Bell et al., 2009]. As técnicas referidas permitem obter nanofitas com largura ~ 10 nm, as quais abrem uma possibilidade para produção de transístores de efeito de campo, na medida em que, nanofitas com dimensão muito reduzida $\lesssim 10$ nm possuem um hiato de energia entre bandas suficiente para permitir o funcionamento deste tipo de dispositivos. Recorrendo à técnica litográfica com iões de hélio [Bell et al., 2009], é possível a remoção selectiva de átomos de carbono e criar padrões complexos. Na figura 3.1 observamos um desses padrão: logótipo da Universidade de Harvard. Este foi gerado gerado por um microscópio de iões de hélio incidindo numa amostra de grafeno. Nano-fitas produzidas por [Jiao et al., 2010], com largura compreendida no intervalo $[10, 20]$ nm, apresentam baixa desordem, condutância elevada $\sim 5e^2/h$ e mobilidades igualmente *elevadas* dos portadores de carga $1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. O estudo de nanofitas de grafeno produzidas por litografia [Han et al., 2010] indica que, na presença de desordem, a resistividade é função da largura e do comprimento da nanofita, possuindo esta estados electrónicos localizados. Por sua vez, o hiato de energia entre bandas é inversamente proporcional à largura da nanofita.

Figura 3.1: Padrão de alta resolução em grafeno. Padrão de litográfico de elevada resolução, ~ 15 nm, em multi-camada de grafeno produzido por um microscópio de iões de Hélio. Depois de [Bell et al., 2009].



O desenvolvimento de técnicas de produção de nanofitas abre portas para a miniaturização de dispositivos electrónicos com base em grafeno, permitindo deste modo aproveitar as propriedades dos sistemas à base grafeno e os consequentes vantagens da dimensão finita destes sistemas.

3.2 A rede favo de mel

A rede hexagonal, também chamada de favo de mel, é formada pela repetição periódica de hexágonos idênticos que partilham um lado entre si. No que diz respeito à física do grafeno, em cada nodo da rede existe um átomo de carbono. A figura 3.2, ilustra a rede de favo de mel. Do ponto de vista da estrutura cristalográfica, a rede hexagonal não é uma rede de Bravais. Contudo, podemos pensar nela como duas redes triangulares que se interpenetram. Isto é aparente da figura 3.2, pois aí podemos ver que os nodos de cor azul e os de cor amarela, pertencem, cada um deles por si, a nodos de uma rede triangular. Porque a rede hexagonal não é de Bravais, dois átomos de carbono consecutivos não são átomos cristalograficamente equivalentes. Assim, para que, por meio de translações discretas, possamos construir toda a rede a partir de uma única célula, necessitamos de definir a célula primitiva de modo a que esta contenha dois pontos não equivalentes. Na figura 3.2, a célula primitiva está marcada como um hexágono azul, sendo a sua área dada por

$$A_{WS} = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \frac{3\sqrt{3}a_0^2}{2}, \quad (3.1)$$

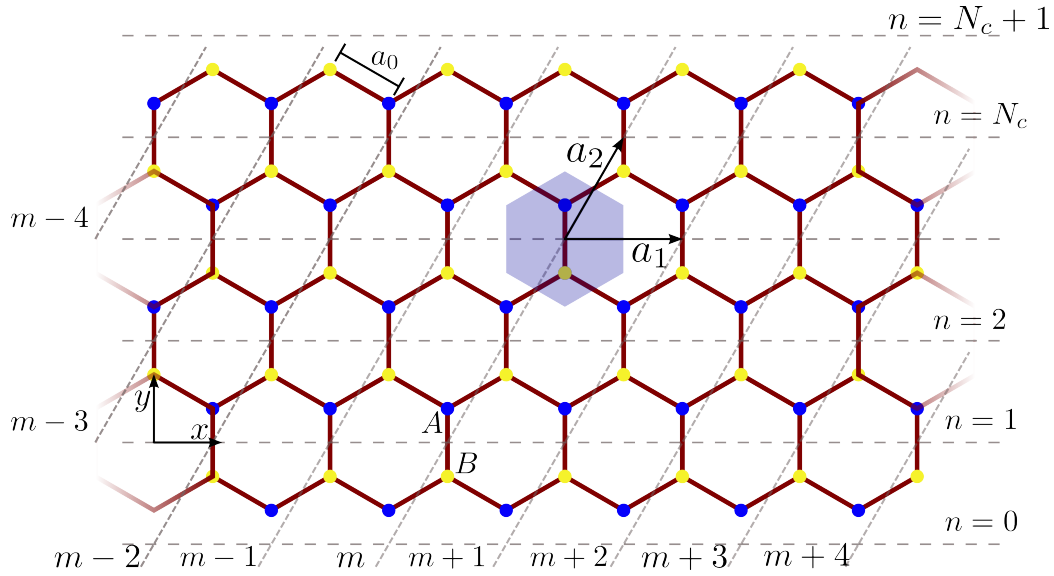


Figura 3.2: Rede favo de mel. Representação da rede cristalina de uma nanofita de grafeno com CFZz. A célula unitária contém dois átomos, A e B, cuja distância entre vértices consecutivos é a_0 . A célula de Wigner-Seitz é representada pelo hexágono azul centrado na origem dos vectores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . A localização espacial da célula primitiva é definida através dos índices de posição n e m . O índice m está associado à translação da célula unitária ao longo da direcção definida por $\mathbf{m} = \mathbf{a}_1$ e por sua vez o índice n está associado à translação ao longo da direcção definida por $\mathbf{n} = \mathbf{a}_2$.

e onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vectores primitivos, igualmente representados na figura 3.2. Assim, toda a rede hexagonal é gerada por meio de translações da célula primitiva cuja posição relativamente à origem é dada por $\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$. Finalmente, é aparente da figura 3.2, que a rede hexagonal pode ter dois tipos de terminações regulares: em ziguezague (por exemplo, no topo da figura 3.2) e em cadeira de braços (por exemplo, lado vertical esquerdo). Iremos designar por A e B os dois átomos de carbono que, no grafeno, ocupam as duas posições não equivalente dentro da célula primitiva. Em coordenadas cartesianas, os vectores primitivos têm a forma:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{3a_0}{2} \left(\frac{2\sqrt{3}}{3}, 0 \right), \quad (3.2a)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{3a_0}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right). \quad (3.2b)$$

Em consequência da simetria da rede favo de mel e da escolha de orientação para as extremidades em ziguezague, é muito conveniente terem-se escolhido os

vectores primitivos como se indica na figura 3.2. Será também útil introduzir vectores de norma unitária associados aos dois vectores primitivos, tais que

$$\hat{\mathbf{m}} = \frac{\mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1|} = (1, 0), \quad (3.3a)$$

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_2|} = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (3.3b)$$

Em termos dos dois versores anteriores, célula unitária pode ser determinada usando os seguintes dois vectores: $\mathbf{m} = m \times \hat{\mathbf{m}}$ e $\mathbf{n} = n \times \hat{\mathbf{n}}$ onde m e n são os índices de uma dada célula primitiva. A conveniência dos vectores \mathbf{m} e \mathbf{n} decorre de não fazerem qualquer referência às dimensões física da rede do grafeno, sendo portanto úteis para cálculos teóricos.

3.2.1 Rede recíproca e zona de Brillouin

A rede recíproca da rede hexagonal, é definida por recurso aos vectores primitivos da rede recíproca, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , sendo estes determinados através da seguinte relação de ortogonalidade:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}, \quad (3.4)$$

com $j = 1, 2$. Resolvendo o sistema de equações lineares implícito na equação (3.4), obtemos:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0} (\sqrt{3}, -1). \quad (3.5a)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0} (0, -2). \quad (3.5b)$$

Utilizando os vectores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , podemos definir a rede recíproca como o conjunto de pontos dados por

$$\mathbf{G} = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2, \quad (3.6)$$

onde m e n são números inteiros. A célula primitiva da rede recíproca denomina-se por primeira zona de Brillouin, (*1st Brillouin Zone*) (BZ), e cuja área é dada por

$$A_{BZ} = \frac{2(2\pi)^2}{3\sqrt{3}a_0^2} = \frac{(2\pi)^2}{A_{WZ}}. \quad (3.7)$$

Na figura 3.3, estão representados, entre várias outras quantidades, os vectores primitivos \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , bem com a primeira zona de Brillouin.

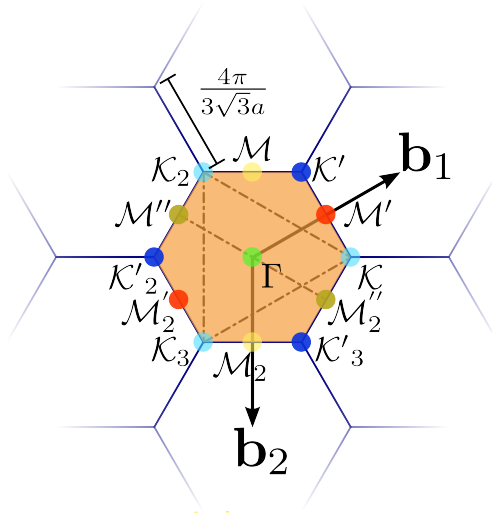


Figura 3.3: Rede recíproca da rede de favo de mel. Representação da rede recíproca da rede hexagonal, com os vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 orientados como na figura 3.2. Esta rede é construída com base nos vetores da rede recíproca (3.5) \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , a BZ é hexagonal representado pela cor laranja. Apresentamos os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin: Γ , \mathcal{M} , \mathcal{K} . As linhas tracejadas representam algumas combinações dos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , realçando alguns dos pontos de alta simetria equivalentes. Todos os pontos equivalentes estão representados com cores idênticas.

3.2.2 Pontos de simetria Γ , \mathcal{M} e \mathcal{K}

Na rede de favo de mel podemos encontrar três conjuntos de pontos simetria, sendo estes representados pelas letras Γ , \mathcal{M} e \mathcal{K} . O ponto Γ é definido pelo centro geométrico da BZ, existindo somente um ponto Γ por célula primitiva. Este é representado, no plano da rede recíproca, por

$$\Gamma = (0, 0). \quad (3.8)$$

O segundo conjunto, \mathcal{M} , é representado geometricamente pelo o ponto médio das arestas da BZ, sendo constituído por seis elementos:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \frac{2\pi}{3a_0} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathcal{M}' = \frac{2\pi}{3a_0} (0, 1), \quad \mathcal{M}'' = \frac{2\pi}{3a_0} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \\ \mathcal{M}_2 &= -\frac{2\pi}{3a_0} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathcal{M}_2' = -\frac{2\pi}{3a_0} (0, 1), \quad \mathcal{M}_2'' = \frac{2\pi}{3a_0} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Note-se que nem todos estes pontos são independentes, isto porque os pontos presentes nos seguintes pares: $\mathcal{M}, \mathcal{M}_2$; $\mathcal{M}', \mathcal{M}_2'$; $\mathcal{M}'', \mathcal{M}_2''$, encontram-se ligados por um dado vector \mathbf{G} da rede recíproca. Como resultado apenas três dos seis pontos do conjunto pertencem à BZ. O terceiro conjunto de ponto de alta simetria, \mathcal{K} , é representado geometricamente pelos vértices da BZ, sendo

constituído por seis pontos:

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \frac{4\pi}{3a_0} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 0 \right), \quad \mathcal{K}' = \frac{2\pi}{3a_0} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right), \quad \mathcal{K}_2 = \frac{2\pi}{3a_0} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right), \\ \mathcal{K}'_2 &= -\frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 0 \right), \quad \mathcal{K}_3 = -\frac{2\pi}{3a_0} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right), \quad \mathcal{K}'_3 = \frac{2\pi}{3a_0} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

O conjunto de acima inclui pontos conectados por uma combinação dos vectores primitivos da rede recíproca. Os pontos pertencentes aos seguintes conjuntos $\mathcal{K}, \mathcal{K}_2, \mathcal{K}_3$ e $\mathcal{K}', \mathcal{K}'_2, \mathcal{K}'_3$ encontram-se ligados por um vector \mathbf{G} da rede recíproca e, consequentemente, apenas dois pontos distintos pertencentes ao conjunto \mathcal{K} são independentes, por exemplo \mathcal{K} e \mathcal{K}' .

Os estados electrónicos descritos por ondas propagantes são caracterizados pelo momento $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, o qual pertence à primeira zona de Brillouin. O vector de onda da nanofita pode ser definido como a soma de dois vectores de onda não ortogonais, q e k , orientados respectivamente ao longo das direcções \mathbf{m} e \mathbf{n} . Esta escolha de direcções é particularmente útil, na medida em que, coincidem com as dos vectores \mathbf{m} e \mathbf{n} , permitindo no caso das nanofitas uma descrição simples das fronteiras do sistema. Assim, definimos as quantidades adimensionais, q e k , que apresentam a o produto interno do vector de onda com o vector de posição \mathbf{m} e \mathbf{n}

$$q = \mathbf{k} \cdot \mathbf{m} = \sqrt{3}a_0 k_x, \quad k = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} = \frac{3a_0}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} k_x + k_y \right), \quad (3.11)$$

onde $k_{x,y}$ são as componentes cartesianas do vector de onda.

3.2.3 O hamiltoniano do sistema

A distribuição electrónica de um átomo de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. No caso do grafeno, a orbital $2s$ e as orbitais $2p_x$ e $2p_y$ formam orbitais híbridas sp^2 , as quais dão origem às ligações σ . A três orbitais sp^2 formam entre si um ângulo de 120° . Assim, cada carbono têm coordenação três, e isso origina o arranjo hexagonal dos átomos formando uma rede de favo de mel.

A orbital $2p_z$ é perpendicular ao plano formado pelas orbitais sp^2 , e contém apenas um electrão. As propriedades electrónicas do grafeno são determinadas pela hibridização das orbitais p_z pertencentes a átomos de carbono adjacentes, o que origina as orbitais π .

O movimento dos electrões nas orbitais π é descrito pelo modelo do electrão

fortemente ligado, cujo hamiltoniano tem, para o grafeno, a forma

$$\mathcal{H} = t \sum_{n,m} (|A, n, m\rangle \langle B, n, m| + |A, n, m\rangle \langle B, n-1, m| + |A, n, m\rangle \langle B, n, m-1| + \text{h.c.}), \quad (3.12)$$

onde n e m são os índices de célula unitária, e A e B distingue os dois átomos de carbono contidos na célula unitária. Uma vez definido o hamiltoniano do problema, é possível calcular o espectro de energia e os correspondentes estados próprios diagonalizando o hamiltoniano (3.12). Nas secções seguintes determinaremos analiticamente dispersão e as funções de onda quer para o sistema maciço, quer para nanofitas com CFZZ e condições de fronteira tipo cadeira de braços (CFCB). Por fim, procederemos à comparação dos resultados analíticos com os resultados numéricos, provenientes da diagonalização do hamiltoniano.

3.3 O sistema maciço

No limite termodinâmico, isto é, considerando o limite de uma nanofita com largura e comprimento infinitos, podemos utilizar, tal como no estudo da liga binária unidimensional discutida no capítulo 2, a simetria de translação, que permite diagonalizar o problema recorrendo a ondas planas. Começemos por escrever a função de onda como uma combinação linear de estados de Wannier das duas sub-redes (A e B), isto é

$$|\psi_{k,q}\rangle = \sum_{n',m'} (A e^{iqm'} e^{ikn'} |A, n', m'\rangle + B e^{iqm'} e^{ikn'} |B, n', m'\rangle). \quad (3.13)$$

Escrevendo explicitamente a equação de Schrödinger, $\mathcal{H} |\psi_{k,q}\rangle = E |\psi_{k,q}\rangle$, obtemos

$$t \sum_{n,m} [(B e^{ikn} e^{ikm} + B e^{ik(n-1)} e^{ikm} + B e^{ikn} e^{ik(m-1)}) |A, n, m\rangle + A e^{ikn} e^{ikm} \times (|B, n, m\rangle + |B, n-1, m\rangle + |B, n, m-1\rangle)] = E |\psi_{k,q}\rangle. \quad (3.14)$$

Projectando a equação de Schrödinger na base de estados de Wannier, obtemos:

$$\langle A, n', m' | E |\psi_{k,q}\rangle = \langle A, n', m' | \mathcal{H} |\psi_{k,q}\rangle \Leftrightarrow \frac{EA}{t} = B (1 + e^{-ik} + e^{-iq}), \quad (3.15a)$$

$$\langle B, n', m' | E |\psi_{k,q}\rangle = \langle B, n', m' | \mathcal{H} |\psi_{k,q}\rangle \Leftrightarrow \frac{EB}{t} = A (1 + e^{ik} + e^{iq}). \quad (3.15b)$$

Reescrevendo as duas equações anteriores na forma matricial, tem-se

$$\begin{pmatrix} -\frac{E}{t} & 1 + e^{-ik} + e^{-iq} \\ 1 + e^{ik} + e^{iq} & -\frac{E}{t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0. \quad (3.16)$$

O sistema linear (3.16) é indeterminado, tendo soluções não triviais (isto é, $A, B \neq 0$) apenas quando o determinante da matriz é nulo. Impondo a condição referida, obtemos o espectro electrónico na forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{E}{t}\right)^2 &= (1 + e^{-ik} + e^{-iq})(1 + e^{ik} + e^{iq}) \\ &= 3 + 2 \cos k + 2 \cos(k - q) + 2 \cos q. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Recorrendo às definições dos vectores de onda q e k , introduzidas nas equações (3.11), obtemos a dispersão de energia para o sistema maciço [Wallace, 1947], com o momento dado em coordenadas cartesianas, na forma

$$E = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos \sqrt{3}a_0 k_x + 4 \cos \frac{\sqrt{3}a_0}{2} k_x \cos \frac{3a_0}{2} k_y}. \quad (3.18)$$

Desenhado a dispersão de energia do sistema maciço, tal como se mostra na figura 3.4a, verifica-se a presença de extremos locais na dispersão de energia no pontos de alta simetria, nomeadamente nos pontos Γ , \mathcal{M} e \mathcal{K} . Na figura 3.5 representamos a dispersão de energia ao longo do percurso $\Gamma \rightarrow \mathcal{M} \rightarrow \mathcal{K} \rightarrow \Gamma$. Nesta figura-se vê-se mais claramente o comportamento do espectro nas vizinhanças do ponto \mathcal{K} , nomeadamente o comportamento linear da energia com o modulo do vector de onda $|\mathbf{k}|$. Desenhando em pormenor a dispersão de energia (3.18) nas proximidades de \mathcal{K} , figura 3.4b, verifica-se que esta define uma superfície cónica com vértice no ponto \mathcal{K} .

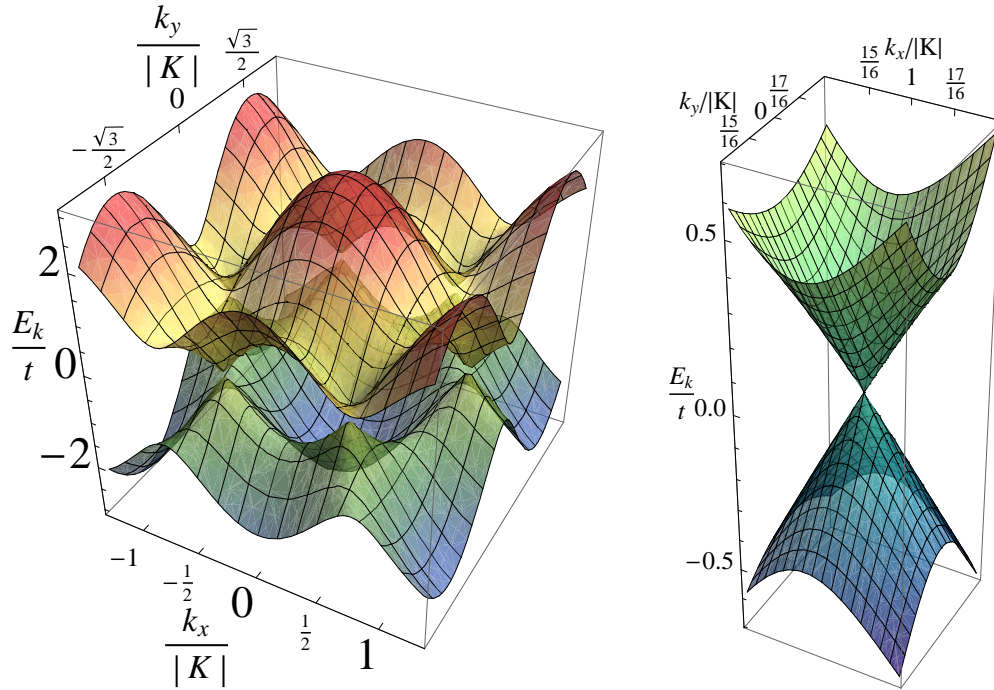
3.3.1 Estudo do espectro electrónico nas vizinhanças do ponto de Dirac

Para estudarmos o comportamento da relação de dispersão em torno do ponto \mathcal{K} , optamos por recuperar a forma matricial da equação de Schrödinger (3.16) e reescrevê-la como

$$\begin{pmatrix} -E/t & \phi(\mathbf{k}) \\ \phi^*(\mathbf{k}) & -E/t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0, \quad (3.19)$$

onde os elementos não diagonais da matriz têm a forma

$$\phi(\mathbf{k}) = 1 + e^{-i(\sqrt{3}a_0 \mathbf{k}_x/2 + 3a_0 \mathbf{k}_y/2)} + e^{-i\sqrt{3}a_0 \mathbf{k}_x}. \quad (3.20)$$



(a) Dispersão de energia na BZ e na sua vizinhança. Verifica-se a presença de extremos locais nos pontos de alta simetria (3.8, 3.9 e 3.10), quer para a banda de valência quer para a banda de condução.

(b) Dispersão de energia em torno do ponto Dirac (\mathcal{K}), verifica-se que para $\frac{E_k}{t} \ll 1$ a dispersão de energia em torno dos pontos de Dirac ($\mathcal{K}, \mathcal{K}'$) é cónica com vértice em energia nula.

Figura 3.4: Dispersão de energia para o sistema maciço de grafeno (3.18) admitindo apenas interacção entre primeiros vizinhos com $t = -2.7\text{eV}$.

Uma vez que a dispersão de energia em torno quer do ponto \mathcal{K} , quer do ponto \mathcal{K}' pode ser aproximada por uma superfície cónica, optamos por centrar o referencial cartesiano em \mathcal{K}' , pelo que o vector de onda é transformado como $\mathbf{k} = \mathcal{K}' + \mathbf{q}$ ¹. Expandindo $\phi(\mathcal{K}' + \mathbf{q})$ em série de Taylor (sob a condição $\mathbf{q} \ll 1$) e conservando os termos até à primeira ordem em \mathbf{q} , obtemos

$$\phi(\mathbf{q}) \simeq -\left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}i}{2}\right) \frac{3a_0}{2} \mathbf{q}_x + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2}\right) \frac{3a_0}{2} \mathbf{q}_y. \quad (3.21)$$

¹Note-se que, o vector \mathbf{q} é distinto da quantidade q , na medida em que, q representa a componente do vector de onda ao longo da direcção $\hat{\mathbf{n}}$, ver equação (3.11).

Figura 3.5: Dispersão ao longo do percurso definido pelos pontos de simetria, $\Gamma \rightarrow \mathcal{M} \rightarrow \mathcal{K} \rightarrow \Gamma$. A linha sólida azul representa dispersão da banda de condução, por sua vez a banda de valência é representada pela violeta.

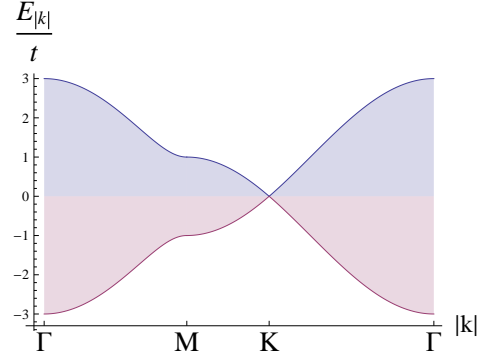
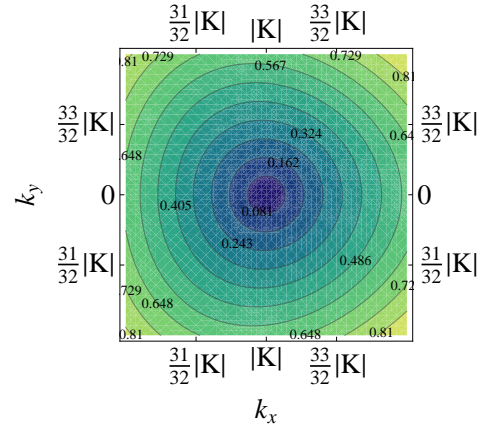


Figura 3.6: Gráfico de contorno da dispersão de energia (normalizada a t) em torno do ponto de Dirac \mathcal{K} . A energia nos contornos encontra-se em unidades do parâmetros de salto. Verifica-se para energias $\lesssim 0.3t$ a dispersão de energia mantém-se no regime cônico.



Introduzindo a equação (3.21) na equação (3.19), determinamos a dispersão de energia em torno de \mathcal{K}' , na forma

$$E = \pm v_F \hbar |\mathbf{q}|, \quad (3.22)$$

onde $v_F = 3ta_0/(2\hbar)$ é a velocidade de Fermi[Neto et al., 2009]. Esta forma da dispersão é designada por cone de Dirac, por razões que se tornarão claras adiante. A forma da dispersão é a mesma quer em torno de \mathcal{K} quer em torno de \mathcal{K}' . Verifica-se que a aproximação do cone de Dirac (como é conhecido tratamento que detalhámos acima) é válida para valores de energia satisfazendo a condição $E \lesssim 0.3t \lesssim 1\text{eV}$. Nesta região a DOS é facilmente calculável, possuindo uma dependência linear na energia, ou seja

$$\rho(E) = \frac{g_s g_K}{2\pi} \frac{|E|}{v_F^2 \hbar^2}, \quad (3.23)$$

onde g_s e g_K são, respectivamente, as degenerescências de spin e de vale, esta última devida à existência de dois cones de Dirac não equivalentes na primeira zona de Brillouin. Observando a equação de Schrödinger na forma matricial em

torno de \mathcal{K}' e no limite $\mathbf{q} \ll 1$, verificamos que esta equação pode ser reescrita na forma $\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, com H definido como

$$\mathcal{H} = \left[\frac{3a_0}{2} \begin{pmatrix} 0 & \eta'_1 \\ \eta'_2 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{q}_x - \frac{3a_0}{2} \begin{pmatrix} 0 & \eta'_3 \\ \eta'_4 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{q}_y \right], \quad (3.24)$$

onde os elementos de matriz η'_1 , η'_2 , η'_3 e η'_4 são:

$$\eta'_1 = -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i, \quad \eta'_2 = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i, \quad (3.25a)$$

$$\eta'_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2}, \quad \eta'_4 = \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2}. \quad (3.25b)$$

É possível escrever o hamiltoniano (3.24) numa forma mais simples, e também mais profunda, procedendo a uma transformação unitária, isto é, escrevendo um novo hamiltoniano obtido através do primeiro por uma transformação unitária U . Explicitamente temos:

$$\mathcal{H} = U\mathcal{H}'U^{-1}, \quad (3.26)$$

onde o operador U tem a forma $U = e^{i\theta\sigma_z/2}$, com θ tomando o valor de $\theta = 2\pi/3$. Na forma matricial, U escreve-se como:

$$U = R = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} + i \sin \frac{\theta}{2} & 0 \\ 0 & \cos \frac{\theta}{2} - i \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Efectuando a transformação unitária atrás definida, obtemos

$$v_F \hbar (\sigma_x \mathbf{q}_x - \sigma_y \mathbf{q}_y) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (3.28)$$

onde σ_x e σ_y são as matrizes de Pauli usuais. Os estados próprios do problema (3.28) têm a forma spinorial seguinte:

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} u(\mathbf{q}) \\ v(\mathbf{q}) \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.29)$$

Caso se tivesse levado a cabo o mesmo procedimento anterior, mas em torno do ponto K, a equação aos valores próprios que teríamos obtido é

$$v_F \hbar (\sigma_x \mathbf{q}_x + \sigma_y \mathbf{q}_y) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (3.30)$$

Claramente, a equação (3.30) é a equação de Dirac, em duas dimensões, no limite ultra-relativista, ou seja, no qual as partículas possuem massa nula. Em

síntese, a física dos electrões no grafeno, nas proximidades dos cones de Dirac, é descrita pelos seguintes dois Hamiltoniano efectivos:

$$\mathcal{H}_{\mathcal{K}} = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}. \quad (3.31a)$$

$$\mathcal{H}_{\mathcal{K}'} = v_F \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{p}. \quad (3.31b)$$

A discussão que atrás apresentámos, justifica por que motivo os pontos \mathcal{K} e \mathcal{K}' são designados por pontos de Dirac, *Dirac points* DPs.

3.4 A nanofita tipo ziguezague

Após termos estudado o espectro e as funções de onda do grafeno maciço, iremos agora estudar essas mesmas propriedades para nanofitas, começando pelo caso das nanofitas com extremidades em ziguezague. Neste caso o sistema é infinito ao longo da direcção \hat{e}_x e finito ao longo da direcção \hat{e}_y . Em termos da notação utilizada na figura 3.2, o sistema é infinito ao longo da direcção $\hat{\mathbf{m}}$ e finito ao longo da direcção $\hat{\mathbf{n}}$. Visto que o sistema tem simetria de translação ao longo da direcção $\hat{\mathbf{m}}$, a parte da amplitude da função de onda que depende do índice m pode ser escrita como uma onda plana e^{iqm} , onde q é o vector de onda associado à propagação ao longo de m . Assim, a função de onda da nanofita pode ser escrita como

$$|\psi_q\rangle = \sum_{m'} e^{iqm'} \sum_{n'} [A(n') |A, n', m'\rangle + B(n') |B, n', m'\rangle]. \quad (3.32)$$

No caso das nanofitas de tipo ziguezague (ver figura 3.2) o hamiltoniano do sistema é dado pela equação (3.12) conjuntamente com as condições fronteira que definem esse tipo de terminação. Para as fitas com terminação em ziguezague as condições fronteira têm a forma

$$B_0 = 0, \quad (3.33a)$$

$$A_{N_e+1} = 0, \quad (3.33b)$$

onde o subscrito indica o índice de célula primitiva na direcção $\hat{\mathbf{n}}$. Calculando a projecção da equação de Schrödinger usando a base de estados de Wannier, obtemos as seguintes equações para as amplitudes da função de onda

$$A(n) \frac{E}{t} = B(n) (1 + e^{-iq}) + B(n-1), \quad (3.34a)$$

$$B(n) \frac{E}{t} = A(n) (1 + e^{iq}) + A(n+1). \quad (3.34b)$$

A solução das equações (3.34a) e (3.34b), obedecendo às condições fronteira (3.33), permite determinar as funções de onda e o espectro da nanofita.

Comparando as equações (3.34a) e (3.34b) com as equações (2.20a) e (2.20b), vê-se que os dois problemas são equivalentes, se substituirmos as amplitudes de salto t e t' da cadeia AB de acordo com as seguintes transformações²:

$$t \rightarrow t (1 + e^{-iq}), \quad t' \rightarrow t. \quad (3.35)$$

A solução do problema ao longo da direcção longitudinal foi obtida por ondas planas. Ao longo da direcção transversal ela terá que ter a forma de ondas estacionárias. Para esse efeito vai ser necessário combinar duas ondas (do sistema maciço) degeneradas em energia que sejam linearmente independentes. Como vimos atrás para o sistema maciço, a energia depende de k e de q . Esse facto introduz uma subtilidade relativamente ao caso da cadeia AB . Neste último caso, as duas ondas degeneradas eram as de momento k e momento $-k$. No caso da nanofita, podemos verificar que as ondas degeneradas possuem momento k e $-(k-q)$, ou, alternativamente, momento $k + q/2$ e momento $-k + q/2$. Esta última escolha tem a vantagem de sublinhar a ideia intuitiva de que deveremos sobrepor duas ondas (degeneradas) de momentos transversos opostos, isto é, k e $-k$. É fácil verificar, por substituição, que sendo energia de um estado de momento k dada por

$$\left(\frac{E_i}{t}\right)^2 = \left(\frac{E_k}{t}\right)^2 = 3 + 2 \cos k + 2 \cos (k-q) + 2 \cos q. \quad (3.36)$$

então a energia do estado $-(k-q)$ reproduz a equação anterior. Tal como vimos na secção 3.3, a função de onda de um estado de momento (k, q) é dada por

$$|\psi_{k,q}\rangle = \sum_m e^{iqm} \sum_n e^{ikn} (A_k |A, n, m\rangle + B_k |B, n, m\rangle) \quad (3.37)$$

onde os coeficientes A_k e B_k estão relacionados entre si de acordo com

$$\frac{B_k}{A_k} = \frac{E/t}{\phi(k, q)} = \sqrt{\frac{\phi^*(k, q)}{\phi(k, q)}} = \sqrt{\frac{|\phi(k, q)| e^{i\theta(k, q)}}{|\phi(k, q)|}} = e^{i\theta(k, q)/2} = C_{k,q}, \quad (3.38)$$

onde $\phi(k, q) = 1 + e^{-ik} + e^{-iq}$. No caso da função de onda com vector de onda transversal igual a $-(k-q)$, a função de onda toma a forma

$$|\psi_{-(k-q)}\rangle = \sum_m e^{iqm} \sum_n e^{-i(k-q)n} (A_{-(k-q)} |A, n, m\rangle + B_{-(k-q)} |B, n, m\rangle). \quad (3.39)$$

²Note-se que o módulo do parâmetro de salto complexo (3.35) é $|t_2| = t \cos(\frac{q}{2})$.

onde os coeficientes $A_{-(k-q)}$ e $B_{-(k-q)}$ são dados por

$$\frac{B_{-(k-q)}}{A_{-(k-q)}} = \frac{E/t}{\phi[-(k-q), q]} = e^{i\theta[-(k-q), q]/2} = C_{k-q}, \quad (3.40)$$

onde $\phi[-(k-q), q] = 1 + e^{i(k-q)} + e^{-iq}$. De modo a satisfazermos as condições fronteira impostas pelas extremidade da nanofita, iremos procurar a solução da equação de Schrödinger deste problema combinando linearmente as duas ondas degeneradas (3.37) e (3.39), ou seja,

$$\begin{aligned} |\Psi_{k,q}\rangle = & \sum_m e^{iqm} \sum_{n=1}^{N_c} [(\mathcal{R}_k A_k e^{ikn} + \mathcal{R}_{-(k-q)} A_{-(k-q)} e^{-i(k-q)n}) |A, n, m\rangle + \\ & + (\mathcal{R}_k B_k e^{ikn} + \mathcal{R}_{-(k-q)} B_{-(k-q)} e^{-i(k-q)n}) |B, n, m\rangle]. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Facilmente se verifica que as CFZz (3.33) são iguais às CFF (2.37) e aplicando estas nos coeficientes da função de onda obtemos:

$$\frac{\mathcal{R}_k B_k}{B_{-(k-q)}} = -\mathcal{R}_{-(k-q)}, \quad (3.42a)$$

$$\frac{C_k}{C_{-(k-q)}} = \frac{e^{i\theta(k,q)/2}}{e^{i\theta[-(k-q), q]/2}} = e^{(N_c+1)i(2k-q)}. \quad (3.42b)$$

Substituindo os resultados anteriores na função de onda (3.41), obtemos

$$\begin{aligned} |\Psi_{k,q}\rangle = & \sum_m e^{iqm} \sum_{n=1}^{N_c} N_{k,q} [(e^{iqn} - e^{-i(k-q)n} e^{(N_c+1)i(2k-q)}) |A, n, m\rangle + \\ & + C_{k,q} (e^{iqn} - e^{-i(k-q)n}) |B, n, m\rangle], \end{aligned} \quad (3.43)$$

onde $N_{k,q} = \mathcal{R}_k A_k$ é a constante de normalização da função de onda. Introduzindo a transformada de Fourier dos estados de posição relativa à coordenada longitudinal m

$$|A, n, q\rangle = \frac{1}{\sqrt{M_c}} \sum_m e^{iqm} |A, n, m\rangle, \quad (3.44a)$$

$$|B, n, q\rangle = \frac{1}{\sqrt{M_c}} \sum_m e^{iqm} |B, n, m\rangle, \quad (3.44b)$$

onde é M_c é o número de células ao longo da direcção $\hat{\mathbf{m}}$, obtemos (absorvendo $1/\sqrt{M_c}$ na constante $N_{k,q}$)

$$\begin{aligned} |\Psi_{k,q}\rangle = & \sum_{n=1}^{N_c} N_{k,q} \left[(e^{iqn} - e^{-i(k-q)n} e^{(N_c+1)i(2k-q)}) |A, n, q\rangle + \right. \\ & \left. + C_{k,q} (e^{iqn} - e^{-i(k-q)n}) |B, n, q\rangle \right], \end{aligned} \quad (3.45)$$

onde a constante de normalização é dada por

$$|N_{k,q}|^2 = \frac{1}{4N_c - 4 \frac{\sin N_c k}{\sin k} \cos [(N_c + 1)k]}. \quad (3.46)$$

Reescrevendo a equação (3.42b) na forma trigonométrica, determinamos a quantificação do vector de onda como solução da equação transcendente seguinte:

$$2t \cos\left(\frac{q}{2}\right) \sin\left[(N_c + 1)\left(k - \frac{q}{2}\right)\right] + t \sin\left[N_c\left(k - \frac{q}{2}\right)\right] = 0. \quad (3.47)$$

Nota-se a semelhança entre as equações (3.47) e (2.40). Se colocarmos $q = 0$, o que corresponde à inexistência de onda longitudinal, as equações (2.40) e (3.47) são idênticas após uma redefinição de t e t' na equação (2.40).

Na figura 3.7 apresentamos a dispersão de energia para nanofitas de tipo zig-zague, obtida através da diagonalização numérica do hamiltoniano do sistema (3.12). Verifica-se que, as nanofitas de tipo zig-zague mantêm o comportamento metálico inclusive no limite de nanofitas extremamente delgadas $N_c \sim 4$, isto é, esta nanofita não possui hiato de energia entre as bandas de valência e de condução.

3.5 A nanofita tipo cadeira de braços

Daqui em diante iremos estudar as nanofitas com extremidades em cadeira de braços, como se ilustra na figura 3.8. Aqui, iremos introduzir uma nova definição dos vectores primitivos, relativamente às nanofitas em zig-zague. Esta modificação é uma consequência do novo tipo de extremidade e permite uma solução mais simples do cálculo do espectro e das funções de onda. Os vectores primitivos, tal como representados na figura 3.8, são dados por

$$\mathbf{a}_1 = \frac{3a_0}{2} \left(1, \frac{\sqrt{3}}{3}\right), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{3a_0}{2} \left(1, -\frac{\sqrt{3}}{3}\right). \quad (3.48)$$

Decorre da figura 3.8, que a largura de uma nanofita com extremidades em cadeira de braços é dada por

$$L_{Ac} = \sqrt{3}a_0N_c, \quad (3.49)$$

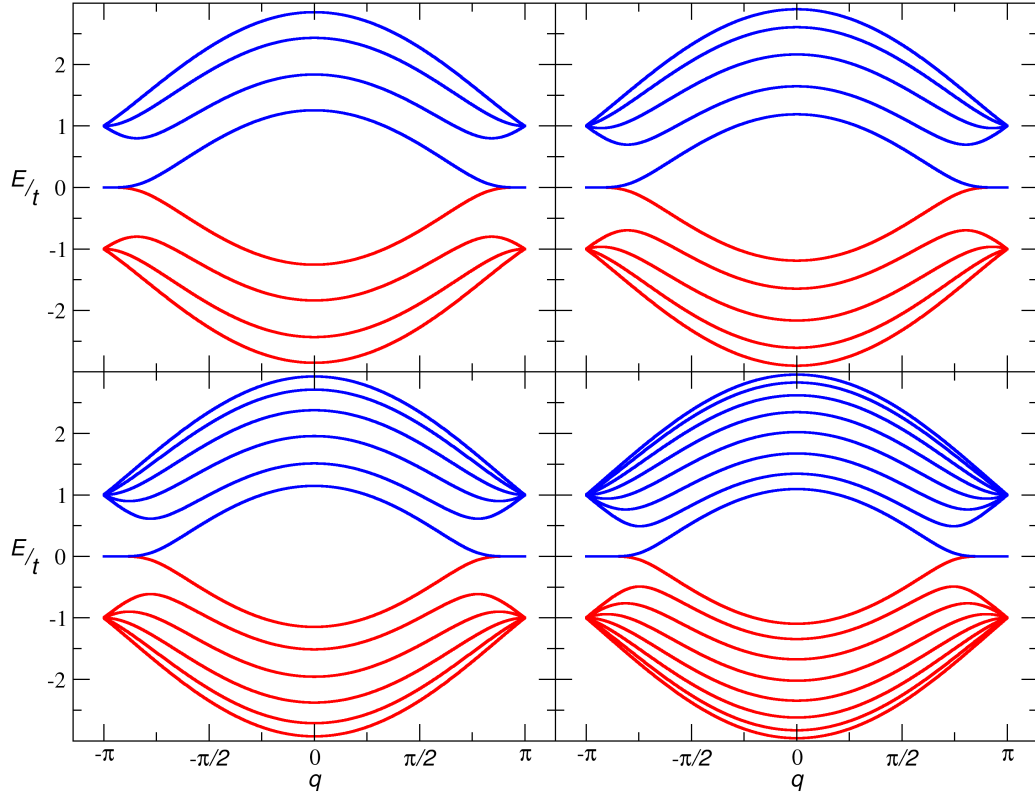


Figura 3.7: Dispersão de energia em nanofitas com CFZz, para $t = 1$ e $N_c = \{4, 5, 6, 8\}$. Os resultados apresentados foram obtidos pela DNC do hamiltoniano do sistema (3.12). Note-se que, apesar de o vector de onda longitudinal q ser uma quantidade contínua, os resultados apresentados utilizam uma representação discreta desta quantidade, concretamente, esta quantidade é representada por um conjunto com 1000 elementos.

onde N_c é o número de células unitárias ao longo da direcção \mathbf{n} . Uma vez que apenas alterámos a orientação dos vectores primitivos a área da célula de Wigner-Seitz é idêntica à da equação (3.1). Uma vez que os vectores primitivos da rede recíproca são definidos pela relação de ortogonalidade (3.4), estes também têm que ser recalculados, de acordo com a nova escolha de vectores primitivos, os vectores primitivos da rede de Brillouin tomam a seguinte forma:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0} \begin{pmatrix} 1, \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1, -\sqrt{3} \end{pmatrix}. \quad (3.50)$$

Quando comparamos os vectores primitivos da rede recíproca (3.5) com os novos vectores primitivos da rede recíproca (3.50), verificamos que estes apenas sofreram uma rotação $\theta = \frac{\pi}{2}$, consequentemente a BZ sofreu uma rotação igual

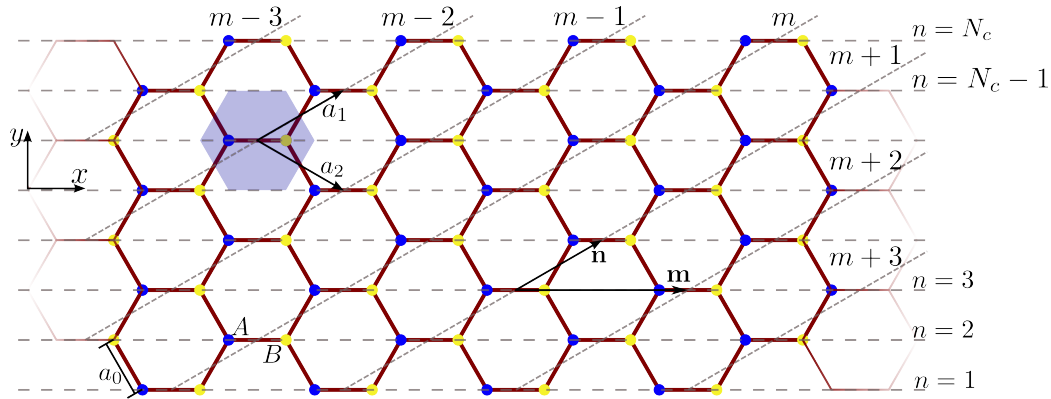


Figura 3.8: Rede favo de mel. Representação da rede cristalina de uma nanofita de grafeno com CFCB, utilizamos uma célula unitária com dois átomos, A e B, com parâmetro de rede a_0 . A célula de Wigner-Seitz é representada pelo hexágono azul centrado na origem dos vectores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . A localização espacial da célula unitária é definida através dos índices de posição da célula unitária, n e m , o índice m está associado à translação da célula unitária ao longo da direcção definida por $\mathbf{m} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ e por sua vez o índice n está associado à translação ao longo da direcção definida por $\mathbf{n} = \mathbf{a}_2$. Visto estudarmos nanofita com semi-infinitas com fronteiras paralelas de tipo zig-zag, de acordo com a nossa escolha de vectores primitivos a direcção m é infinita, sendo denominada direcção longitudinal da nanofita, como resultado o índice m encontra-se compreendido entre $]-\infty, \infty[$. Por sua vez a translação associada ao índice n está associada à direcção transversal, uma vez que a nanofita possui largura finita o índice n é finito e encontra-se compreendido no intervalo de inteiros $\{1, N_c\}$.

em torno do ponto Γ . Esta rotação altera as posições dos pontos \mathcal{M} , \mathcal{K} e \mathcal{K}' , ocupando agora as posições:

$$\mathcal{M} = \frac{2\pi}{3a_0} (1, 0), \quad \mathcal{K} = \frac{2\pi}{3a_0} \left(1, \frac{\sqrt{3}}{3}\right), \quad \mathcal{K}' = \frac{2\pi}{3a_0} \left(1, -\frac{\sqrt{3}}{3}\right). \quad (3.51)$$

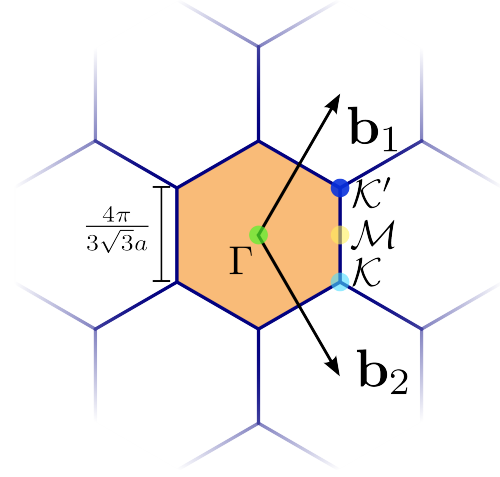
Verifica-se que, as direcções de repetição da célula unitária necessárias para descrever a nanofita, também sofreram alteração sendo agora definidas como:

$$\hat{\mathbf{m}} = \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2|} = (1, 0), \quad \hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1|} = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right). \quad (3.52)$$

Consequentemente, a projecção do vector de onda \mathbf{k} sobre estas direcções também é alterada, sendo dada por

$$q = 3a_0 k_x, \quad k = \frac{3a_0}{2} k_x + \frac{\sqrt{3}a_0}{2} k_y. \quad (3.53)$$

Figura 3.9: Rede recíproca da rede de favo de mel. Representação da rede recíproca da rede hexagonal, com os vectores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 orientados como na figura 3.8. Esta rede é construída com base nos vectores da rede recíproca (3.50) \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , a BZ é hexagonal representado pela cor laranja. Apresentamos os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin: Γ , \mathcal{M} , \mathcal{K} . As linhas tracejadas representam algumas combinações dos vectores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , realçando alguns dos pontos de alta simetria equivalentes. Todos os pontos equivalentes estão representados com cores idênticas.



O hamiltoniano do sistema maciço da rede favo de mel, de acordo com o novo sistema de coordenadas definido por $\hat{\mathbf{n}}$ e $\hat{\mathbf{m}}$, toma a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = t \sum_{n,m} (& |A, n, m\rangle \langle B, n, m| + |A, n, m\rangle \langle B, n-1, m| + \\ & + |A, n, m\rangle \langle B, n+1, m-1| + h.c.) . \end{aligned} \quad (3.54)$$

No caso de nanofitas finitas na direcção $\hat{\mathbf{n}}$, as condições de fronteira são:

$$A_0 = 0, \quad A_{N_c+1} = 0, \quad (3.55a)$$

$$B_0 = 0, \quad B_{N_c+1} = 0. \quad (3.55b)$$

No sistema de coordenadas introduzido acima, a dependência da energia em termos de q e k decorre da solução das seguintes equações (derivadas de modo equivalente às equações (3.15)):

$$\frac{EA}{t} = B (1 + e^{-ik} + e^{i(k-q)}), \quad (3.56a)$$

$$\frac{EB}{t} = A (1 + e^{ik} + e^{-i(k-q)}). \quad (3.56b)$$

Escrevendo as equações (3.56) como uma matriz

$$\begin{pmatrix} -E/t & 1 + e^{-ik} + e^{i(k-q)} \\ 1 + e^{ik} + e^{-i(k-q)} & -E/t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0, \quad (3.57)$$

o espectro decorre de impor que o determinante da matriz (3.57) seja nulo, implicando que o espectro toma a forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{E}{t}\right)^2 &= (1 + e^{-ik} + e^{i(k-q)}) (1 + e^{ik} + e^{-i(k-q)}) \\ \Leftrightarrow \left(\frac{E}{t}\right)^2 &= 3 + 2 \cos k + 2 \cos (k - q) + 2 \cos (2k - q), \end{aligned} \quad (3.58a)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{E}{t}\right)^2 = 1 + 4 \cos \left(k - \frac{q}{2}\right) \cos \frac{q}{2} + 4 \cos^2 \left(k - \frac{q}{2}\right). \quad (3.58b)$$

No caso particular de $q = 0$, a equação para a dispersão de energia (3.58a), é substancialmente simplificada

$$E(k, 0) = \pm t |1 + 2 \cos k|. \quad (3.59)$$

Estudando esta equação em função de k , verificamos que ela não é monotónica no domínio $k \in [0, \pi]$, como se vê na figura 3.10a, apresentando um mínimo para

$$k = \frac{2\pi}{3}. \quad (3.60)$$

Para valores de momentos compreendidos no intervalo $k \in [0, \pi]$, e considerando fitas largas ($N_c \gg 10$), pode ver-se da figura 3.10a que existem dois valores de k para os quais as correspondentes energia são quasi-degeneradas. É este facto que explica a elevada densidade de níveis de energia visível na figura 3.10b para $q = 0$ e $|E| < 1$.

3.5.1 As funções de onda

Procedendo de modo idêntico ao utilizado na secção (3.4), a solução da equação de Schrödinger, com o hamiltoniano definido pela equação (3.54), reduz-se à solução do conjunto seguinte de equações:

$$\frac{EA(n)}{t} = B(n) + B(n-1) + B(n+1)e^{-iq}, \quad (3.61a)$$

$$\frac{EB(n)}{t} = A(n) + A(n+1) + A(n-1)e^{iq}. \quad (3.61b)$$

O método de determinação da função de onda para o problema da nanofita com CFCB é idêntico ao da nanofita com CFZz. Na direcção longitudinal, \mathbf{m} , a função

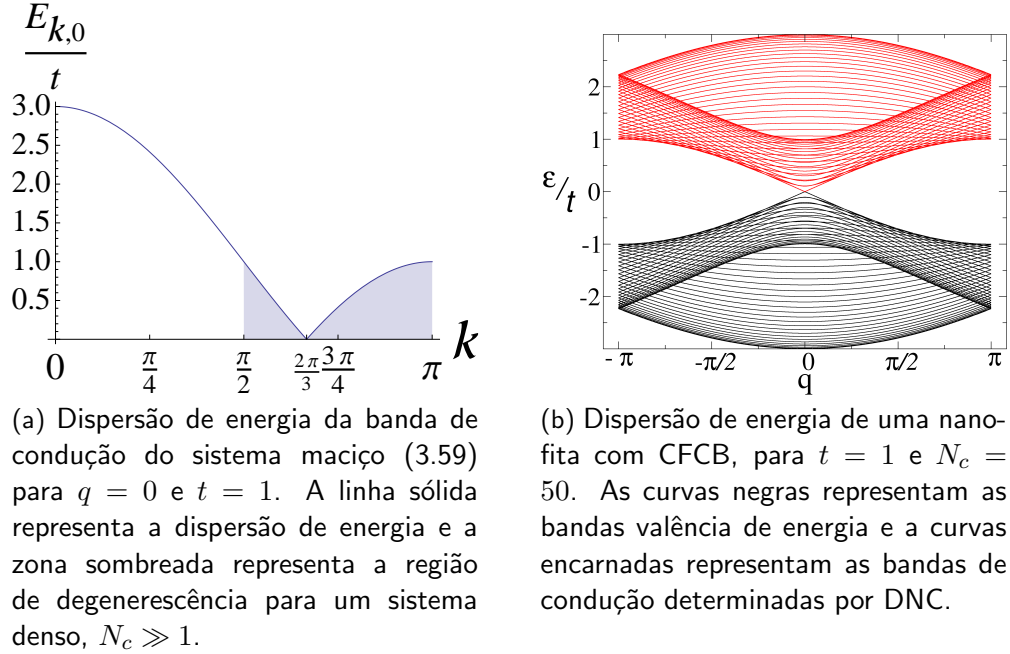


Figura 3.10: Degenerescência em nanofita com CFCB. Verifica-se que os resultados analíticos são concordantes com os resultados numéricos, na medida em que, as regiões de degenerescência para $q = 0$ são iguais.

de onda é determinada recorrendo a ondas planas, equação (3.37). Por sua vez, na direcção transversal, a função de onda é determinada pela combinação linear de duas ondas planas degeneradas. Tal como no caso da nanofita com fronteira zigzag, podemos determinar ondas degeneradas com momento k e $-(k - q)$ ou $k - q/2$ e $-k - q/2$. Deste modo obtemos duas relações para os coeficientes da função de onda

$$\frac{B_k}{A_k} = \frac{E/t}{\phi(k, q)} = \sqrt{\frac{|\phi(k, q)| e^{i\theta(k, q)}}{|\phi(k, q)|}} = e^{i\theta(k, q)/2}, \quad (3.62a)$$

$$\frac{B_{-(k-q)}}{A_{-(k-q)}} = \frac{E/t}{\phi[-(k - q), q]} = e^{i\theta[-(k-q), q]/2}. \quad (3.62b)$$

onde $\phi(k, q) = 1 + e^{i(k-q)} + e^{-ik}$. A solução da função de onda para a nanofita é determinada introduzindo as condições de fronteira (3.55). Note-se que as condições (3.55a) apenas aplicam-se à sub-rede A, por sua vez, as condições (3.55b) apenas são aplicáveis à sub-rede B. Do conjunto de condições de fronteira (3.55a) obtemos a relação entre os coeficientes da combinação linear das funções

de onda

$$\mathcal{R}_{-(k-q)} = \frac{\mathcal{R}_k A_k}{A_{-(k-q)}}, \quad (3.63)$$

e a quantificação do momento na direcção de transversal

$$k = \frac{\pi \ell}{N_c + 1} + \frac{q}{2}, \ell = 0, 1, \dots, N_c. \quad (3.64)$$

Pelo segundo conjunto de condições de fronteira obtemos uma segunda relação para os coeficientes da combinação linear das funções de onda

$$\mathcal{R}_{-(k-q)} = \frac{\mathcal{R}_k B_k}{B_{-(k-q)}}, \quad (3.65)$$

e o mesmo resultado para a quantificação do momento transversal. Embora aparentemente distintas, as equações (3.63) e (3.65) contêm exactamente a mesma informação. Recorrendo às relações acima determinadas, podemos escrever as funções de onda como:

$$|\Psi_{k,q}\rangle = R_k A_k \sum_{n,m} e^{iqm} (e^{ikn} - e^{i(k-q)n}) \left(|A, n, m\rangle + \frac{B_k}{A_k} |B, n, m\rangle \right). \quad (3.66)$$

Introduzindo a transformada de Fourier dos estados $|A, n, m\rangle$ e $|B, n, m\rangle$, equivalente à transformada (3.44), manipulando as funções trigonométricas, utilizando a quantificação do momento transversal (3.64) e por fim reunindo as constantes numa nova constante de normalização N_ℓ , obtemos a função de onda (3.66) na sua forma mais simplificada:

$$|\Psi_{\ell,q}\rangle = N_\ell \sum_n \sin\left(\frac{\pi \ell}{N_c + 1}\right) (|A, n, q\rangle - \lambda e^{i\theta(\ell,q)} |B, n, q\rangle), \quad (3.67)$$

onde $\lambda = \pm$ representa o sinal da banda de energia e $\theta(\ell, q)$ é a diferença de fase entre as sub-redes definida com:

$$\theta(\ell, q) = \arctan \frac{\Im\{\phi(\ell, q)\}}{\Re\{\phi(\ell, q)\}}. \quad (3.68)$$

Em consequência da simples condição de quantificação do momento transversal, é possível determinar exactamente a normalização da função de onda da nanofita com CFZz (3.46):

$$|N_\ell|^2 = \frac{1}{N_c + 1}. \quad (3.69)$$

No início desta secção determinámos a condição para energia nula no sistema maciço de grafeno, a equação (3.60) (recordemos que esta equação foi determinada sob a condição de momento longitudinal nulo, isto é, $q = 0$). Aplicando a condição referida na equação de quantificação do momento transversal, equação (3.64), da nanofita, obtemos

$$N_c = \frac{3\ell}{2} - 1, \ell = \{1, 2, \dots\}. \quad (3.70)$$

É de salientar que N_c é um número natural, que representa o número de células unitárias na direcção transversal da nanofita. Note-se que apenas os valores de ℓ pares validam a equação anterior, pelo que, apenas nanofitas com N_c dado por

$$N_c = 3m - 1, m = \{1, 2, \dots\}, \quad (3.71)$$

possuem hiato de energia nulo. A equação anterior determina a largura (o número de células unitárias na direcção transversal) das nanofitas de tipo cadeira de braços que possuem carácter metálico.

3.5.2 Resultados numéricos para nanofita em cadeira de braços

Sendo a nanofita infinita na direcção \hat{m} , podemos escrever o seu hamiltoniano à custa de uma variável do espaço real, o índice de posição da célula unitária \hat{n} , e de uma variável do espaço recíproco, o vector de onda q , como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = t \sum_{n,q} (&|A, n, q\rangle \langle B, n, q| + |A, n, q\rangle \langle B, n - 1, q| + \\ &+ |A, n, q\rangle \langle B, n + 1, q| e^{-iq} + \text{h.c.}) . \end{aligned} \quad (3.72)$$

A forma (3.72) do hamiltoniano da nanofita é muito conveniente para os cálculos numéricos, pois para cada valor de momento q é apenas necessário diagonalizar uma matriz de dimensão $2N_c$. Na figura 3.11 apresentamos a comparação entre os resultados analíticos e numéricos, para nanofitas delgadas, observando-se concordância completa entre ambos os métodos, como teria que ser. O mesmo ocorre para as funções de onda, como se vê da figura 3.12.

3.5.3 Densidade de estados

Calculemos agora a densidade de estados por célula unitária e por spin para uma nanofita com CFCB. A densidade de estados para este sistema bidimensional é

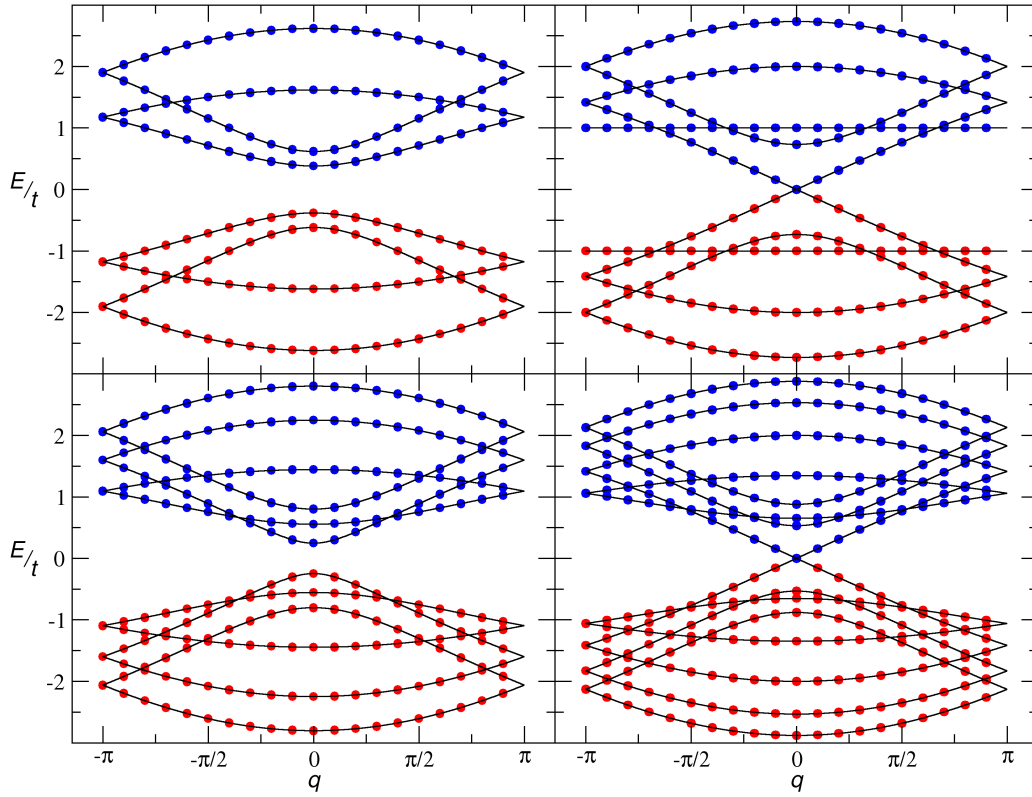


Figura 3.11: Dispersão de energia em nanofitas com CFCB, para $t = 1$ e $N_c = \{4, 5, 6, 8\}$. As curvas negras contínuas representam as bandas de energia definidas pela solução analítica (3.58a) e os pontos coloridos representam os valores próprios da matriz do hamiltoniano resultante da diagonalização para um conjunto de vectores de onda q igualmente espaçados. Verificamos que as nanofitas com 5 e 8 células unitárias apresentam carácter metálico, tal como previsto pela equação (3.71).

definida por

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{N_c M_c} \sum_{\ell, q} \delta(\epsilon - E_{\ell, q}), \quad (3.73)$$

onde $E_{\ell, q}$ é dispersão de energia da nanofita (3.58b), N_c o número de células unitárias na direcção n e M_c o número de células unitárias na direcção m . Uma vez que a nanofita é infinita na direcção q e o seu espectro possui período 2π , em q , o somatório sobre o vector de onda q pode ser transformado num integral,

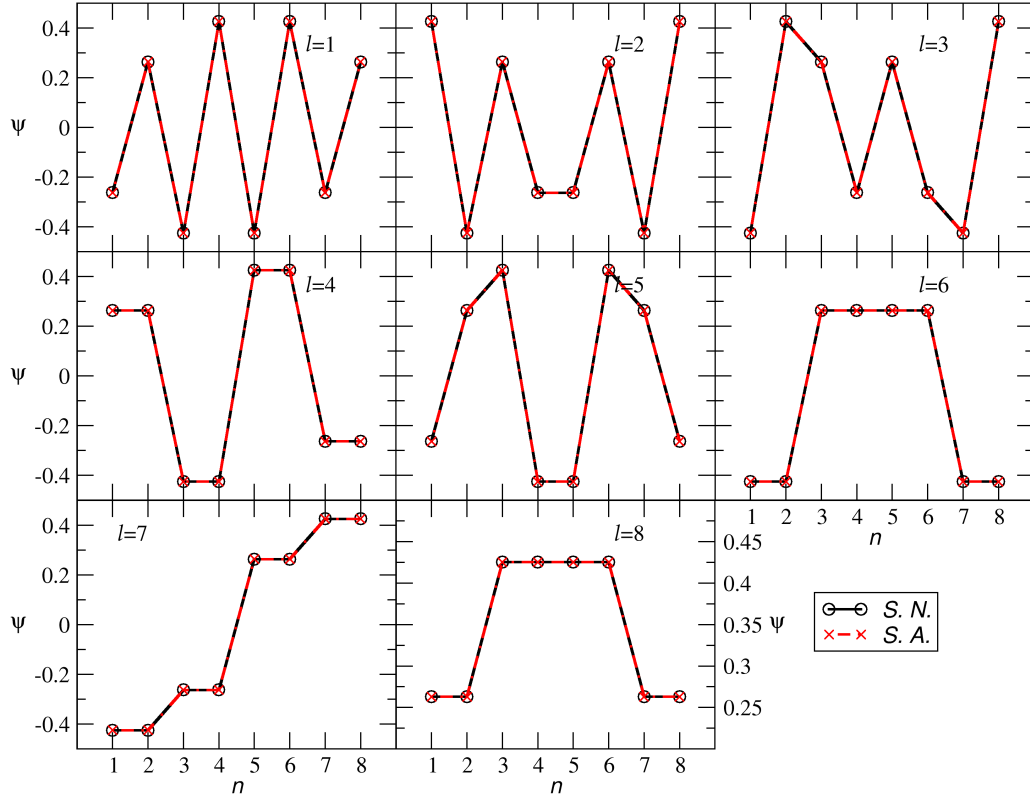


Figura 3.12: Estados próprios para uma nanofita delgada de grafeno, $N_c = 4$, com CFCB, $t = 1$. Os pontos a negro representam a função onda resultante da DNC e por sua vez os pontos a vermelho representam a solução analítica.

pelo que a equação (3.73) adquire a forma

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{2\pi N_c} \sum_{\ell} \int_{-\pi}^{\pi} dq \delta(\epsilon - E_{\ell,q}). \quad (3.74)$$

Uma vez que se verifica $E_{\ell,q} = E_{\ell,-q}$, o domínio de integração pode ser transformado para o intervalo $[0, \pi]$ e recorrendo à mudança de variável

$$\cos\left(\frac{q}{2}\right) = y, \quad (3.75)$$

podemos reescrever o integral como:

$$\rho(\epsilon) = \frac{2}{\pi N_c} \sum_{\ell} \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{1-y^2}} \delta\left(\epsilon - t\sqrt{1+4c(\ell)y+4c^2(\ell)}\right). \quad (3.76)$$

Atendendo à forma particular da dispersão de energia (3.58b) com duas bandas simétricas, o cálculo da DOS é efectuado independentemente para energia positiva e negativa, isto porque a função delta de Dirac seleccionará os estados em

função do sinal da dispersão utilizada. Optamos por apresentar o cálculo da DOS para energia positiva, e no caso de energia negativa apresentaremos somente os resultados finais, visto que o procedimento é equivalente. Por simplicidade de escrita, introduzimos a seguinte notação:

$$\cos\left(\frac{\pi\ell}{N_c+1}\right) = c(\ell). \quad (3.77)$$

Recordando a definição da função de delta de Dirac com argumento $f(x)$

$$\delta[f(x)] = \sum_{x_0} \frac{\delta(x - x_0)}{|f'(x)|_{x_0}}, \quad (3.78)$$

podemos simplificar a equação (3.76), visto que o argumento da função delta de Dirac presente na referida equação admite apenas uma solução y_z

$$y_z = \frac{(\epsilon/t)^2 - 1 - 4c^2(\ell)}{4c(\ell)}, \quad (3.79)$$

e por sua vez a sua derivada no ponto y_z é

$$f'(\ell, y)|_{y_z} = -\frac{2t^2 c(\ell)}{\epsilon}. \quad (3.80)$$

Recorrendo à equação (3.78) e usando os resultados (3.79) e (3.80) a integração é elementar, obtendo-se

$$\rho(\epsilon) = \frac{\epsilon}{\pi t^2 N_c} \sum_{\ell} \frac{1}{\sqrt{1 - y_z^2}} \frac{1}{|c(\ell)|}. \quad (3.81)$$

Uma vez que a integração efectuada em dq possui limites definidos, a solução y_z deverá estar localizada entre os mesmos. Consequentemente obtemos o seguinte conjunto condições³

$$\pm \sqrt{1 + 4c^2(\ell)} \leq \pm \varepsilon \leq \pm (1 + 2c(\ell)), \quad (3.82)$$

onde introduzimos a variável adimensional $\varepsilon = \epsilon/t$. Após uma análise cuidada das equações (3.82)⁴ verificamos que a reunião das suas regiões de validade definem uma área no plano apresentada na figura 3.13, onde os limites superiores e inferiores das regiões são determinados pelas equações:

$$\ell_i = \frac{N_c + 1}{\pi} \arccos \frac{\varepsilon - 1}{2}; \quad (3.83a)$$

³concretamente com $2^3 = 8$ condições

⁴Note-se que na equação (3.76) seleccionamos a região positiva do espectro de energia

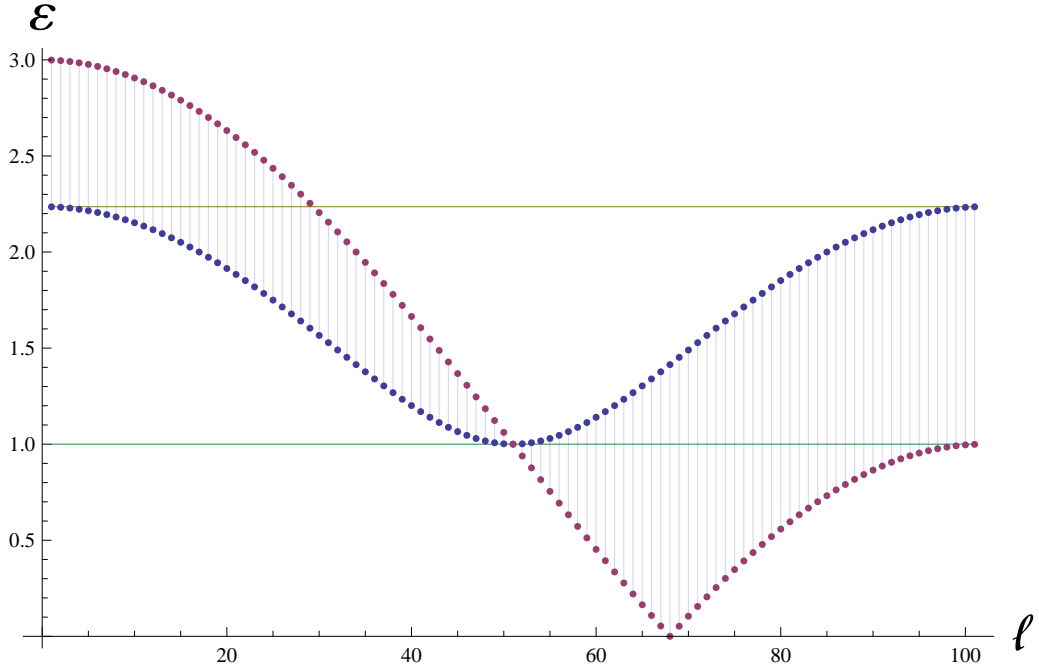


Figura 3.13: Representação das gamas energia acessíveis dos estados válidos para a soma discreta nas equações (3.81) e (3.85). A figura apresentada é o resultado da reunião das 4 condições (3.83). A condição (3.83a) define a secção de energia $\varepsilon > \sqrt{5}$, a condição (3.83b) define a secção de energia compreendida entre $\varepsilon \in [\sqrt{5}, 1]$ e $\ell \in [1, \frac{N_c}{2}]$, a condição (3.83c) define a secção de energia compreendida entre $\varepsilon \in [\sqrt{5}, 1]$ e $\ell \in [\frac{N_c}{2}, N_c]$ e por fim a condição (3.83d) define a secção de energia $\varepsilon < 1$.

$$\ell_{ii} = \frac{N_c + 1}{\pi} \arccos \frac{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}}{2}; \quad (3.83b)$$

$$\ell_{iii} = \frac{N_c + 1}{\pi} \arccos \left(-\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}}{2} \right); \quad (3.83c)$$

$$\ell_{iv} = \frac{N_c + 1}{\pi} \arccos \left(-\frac{\varepsilon + 1}{2} \right). \quad (3.83d)$$

Do estudo da região de validade da equação (3.82), concluímos que a descrição matemática mais simples para avaliar o somatório presente na equação (3.81), baseia-se na divisão da região em questão em quatro sub-regiões, sendo destas definidas por

$$1 \leq \ell \leq \ell_i \wedge \varepsilon \in [\sqrt{5}, 3]; \quad (3.84a)$$

$$\ell_{ii} \leq \ell \leq \ell_i \wedge \varepsilon \in [1, \sqrt{5}]; \quad (3.84b)$$

$$\ell_{iii} \leq \ell \leq N_c \wedge \varepsilon \in [1, \sqrt{5}]; \quad (3.84c)$$

$$\ell_{iii} \leq \ell \leq \ell_{iv} \wedge \varepsilon \in [0, 1]. \quad (3.84d)$$

A DOS também pode ser escrita como uma grandeza adimensional, sendo apenas necessário multiplicar a equação (3.81) pelo parâmetro de salto do hamiltoniano do sistema

$$t\rho(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{\pi N_c} \sum_{\ell} \frac{1}{\sqrt{1 - y_z^2} |c(\ell)|}. \quad (3.85)$$

Note-se que está implícito que o somatório presente na equação anterior respeita as condições definidas na equação (3.84). Para nanofita largas esperamos que os efeitos de borda sejam minimizados e consequentemente esperamos obter a densidade de estados do sistema maciço. A densidade de estados do sistema maciço[Stauber et al., 2008] é determinada em função de um integral elíptico completo de primeiro tipo K

$$t\rho(\varepsilon) = \frac{2\varepsilon}{\pi^2} \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{F}(\varepsilon)}} K\left(\sqrt{\frac{4\varepsilon}{\mathfrak{F}(\varepsilon)}}\right) : 0 < \varepsilon < 1 \\ \frac{1}{\sqrt{4\varepsilon}} K\left(\sqrt{\frac{\mathfrak{F}(\varepsilon)}{4\varepsilon}}\right) : 1 < \varepsilon < 3 \end{cases}, \quad (3.86)$$

onde $\mathfrak{F}(x)$ é uma função auxiliar[Stauber et al., 2008]

$$\mathfrak{F}(x) = (1 - x^2)^2 - \frac{(x^2 - 1)^2}{4}. \quad (3.87)$$

Por sua vez o integral elíptico completo de primeiro tipo é definido por[Stauber et al., 2008]

$$K(m) = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(1 - x^2)(1 - mx^2)}}. \quad (3.88)$$

Na figura 2.10 comparamos a DOS do sistema maciço de grafeno (3.86), a DOS derivada pela aproximação do cone de Dirac (3.23)⁵ e DOS de nanofitas metálicas —ver equação (3.71)— de diferentes larguras. Verificamos através desta comparação que os resultados são consistentes entre si, no entanto a DOS das nanofitas apresenta sinais claros do tamanho finito do sistema nomeadamente o acumular de estados para várias energias distintas.

⁵Note-se que a DOS para o sistema maciço (3.86) e DOS de nanofitas representam a densidade de estados por célula unitária, por sua vez a DOS na aproximação do cone de Dirac representa a densidade de estados por área de célula unitária. Estes resultados são compatibilizados multiplicando a equação (3.23) pela unidade de célula unitária.

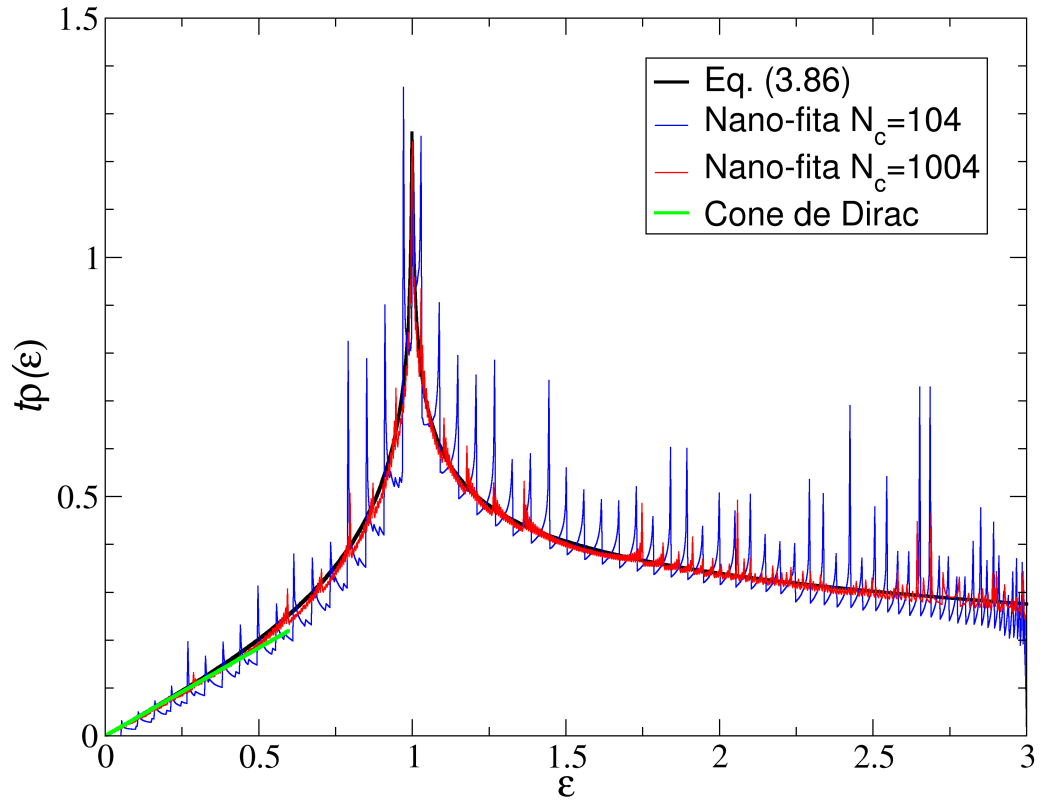


Figura 3.14: Densidade de estados em nanofitas de grafeno. A linha negra representa a DOS de grafeno no limite termodinâmico, equação (3.86), a linha azul representa a DOS de uma nanofita de grafeno com CFCB com $N_c = 104$, equação (3.85), a linha vermelha representa a DOS de uma nanofita de grafeno com CFCB com $N_c = 1004$, equação (3.85), e a linha verde a DOS de grafeno no limite termodinâmico, derivada na aproximação do cone de Dirac, equação (3.23).

Capítulo 4

Condutividade óptica

Entre as múltiplas propriedades do grafeno, a sua condutividade óptica apresenta um comportamento particularmente invulgar, pois é dada apenas por constantes universais, e cujo valor numérico é dado por $\sigma_0 = \pi e^2/(2h)$ [Peres and Stauber, 2008, Peres et al., 2006]. O estudo da condutividade óptica revela-se particularmente útil, pois, uma vez calculada esta quantidade podemos determinar outras propriedades ópticas do sistema, como por exemplo o coeficiente de transmissão.

No caso de uma nanofita de grafeno a resposta óptica do sistema depende da polarização do campo eléctrico. No caso de nanofitas com fronteira de tipo zig-zague (definida na secção 3.5) a direcção e_x coincide com a direcção da fronteira de tipo zig-zague. Por oposição, a direcção e_y coincide com a direcção de uma possível fronteira de tipo cadeira de braços, no caso de nanofitas ideais (infinitamente longas) não existem fronteiras ao longo desta direcção. A assimetria na condutividade, para $\omega\hbar > 4t$, revela-se por a condutividade na direcção e_y tender para zero e na direcção e_x ser finita e aproximadamente constante, $\sigma_{xx} \sim e^2/h$. Este comportamento traduz-se numa transmissão quase total na direcção e_y e numa absorção finita na direcção e_x , apresentando deste modo um carácter polarizador. Recorrendo à sobreposição de membranas de grafeno correctamente alinhadas, poderá ser possível obter um polarizador em virtude da diferente na condutividade óptica em função da direcção. Na figura 4.1, observamos uma imagem óptica de grafeno uma monocamada e bicamada de grafeno sobre uma abertura circular, que permite verificar a elevada transmitância do grafeno. Neste capítulo estudaremos em detalhe as propriedades ópticas das nanofitas de grafeno.

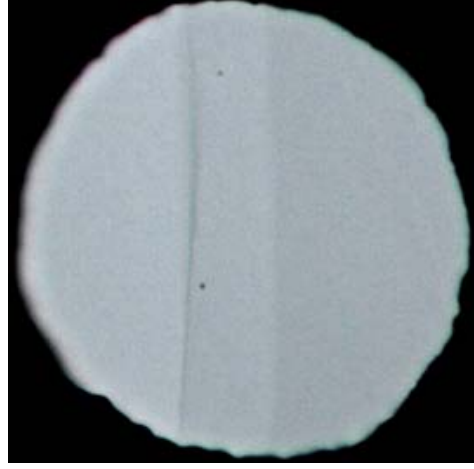


Figura 4.1: Imagem óptica de grafeno suspenso sobre uma abertura circular. Da esquerda para a direita observamos: ar, grafeno e bicamada de grafeno. Depois de [Nair et al., 2008].

4.1 Derivação da fórmula de Kubo

A determinação da condutividade eléctrica e da absorção óptica (esta, também denominada condutividade óptica) de um sistema requer o cálculo da resposta electrónica a um campo eléctrico externo.

A resposta do sistema ao campo eléctrico externo toma a forma de uma corrente eléctrica. Formalmente, podemos relacionar a densidade de corrente com o campo externo via a relação constitutiva

$$J_\mu = \sigma_{\mu\nu} E_\nu, \quad (4.1)$$

onde J_μ representa a densidade de corrente de carga, E_ν representa o campo eléctrico e $\sigma_{\mu\nu}$ a condutividade. As quantidades referidas encontram representadas em notação tensorial onde os índices μ, ν , representam as direcções cartesianas x, y . A equação (4.1) traduz a resposta linear do sistema ao campo exterior. O cálculo da resposta linear de um sistema a uma perturbação externa é feito, para um sistema quântico, usando teoria de perturbações dependente do tempo [Fetter and Waleka, 2003]. Representado a perturbação externa por \mathcal{H}_H^{ext} e a resposta do sistema a essa perturbação por \mathcal{O} , a teoria de resposta linear [Fetter and Waleka, 2003] garante que:

$$\langle \hat{\mathcal{O}}(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \left[\mathcal{H}_H^{ext}(t'), \hat{\mathcal{O}}_H(t) \right] \right\} \theta(t - t') : t > t_0, \quad (4.2)$$

onde $\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\mathcal{Z}}$ é o operador estatístico, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, \mathcal{H} é o hamiltoniano do sistema não perturbado e \mathcal{Z} é a função de partição do sistema. O operador que representa a perturbação externa, \mathcal{H}_H^{ext} , e o operador $\hat{\mathcal{O}}_H(t)$ presentes na equação (4.2) encontram-se escritos na representação de Heisenberg [Fetter and

Waleka, 2003]

$$\hat{O}_H(t) = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \hat{O}(t) e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}. \quad (4.3)$$

A forma explícita do operador densidade de corrente de carga é

$$\mathbf{J} = g_s \frac{\mathbf{v}e}{\Omega}, \quad (4.4)$$

onde \mathbf{v} e e são a velocidade e a carga da partícula, respectivamente, g_s é degenerescência de spin e Ω é o volume da amostra (no caso particular do grafeno e suas respectivas nanofitas, Ω é a área da amostra).

O nosso interesse neste trabalho é capítulo a absorção de radiação por nanofitas grafeno, pelo que interessa calcular a resposta a um campo electromagnético homogéneo de frequência, ω , bem definida. Este pode ser representado por um potencial vector da forma

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_0 e^{i\omega t}. \quad (4.5)$$

O campo externo é a perturbação aplicada ao sistema e, para este caso, o hamiltoniano que descreve o acoplamento do campo aos electrões toma a forma

$$H^{\text{ext.}}(t) = -e\mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{A}(t), \quad (4.6)$$

onde o campo eléctrico externo é obtido usando a relação $\mathbf{E}(t) = -\frac{\partial \mathbf{A}(t)}{\partial t}$. Usando os resultados (4.5) e (4.6), o valor médio da corrente, de acordo com a equação (4.2), toma a forma

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J} \rangle = & -g_s \frac{ie^2}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \left[-e\mathbf{v}_H(t') \cdot \mathbf{A}(t'), \frac{e\mathbf{v}_H}{\Omega}(t) \right] \right\} \times \\ & \times \theta(t - t') : t > t_0, \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde o traço para um operador geral \hat{O} é

$$\text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{O} \right\} = \sum_{\{n_j\}=0,1} \langle n_1, n_2, \dots, n_\infty | \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{O} | n_\infty, \dots, n_2, n_1 \rangle, \quad (4.8)$$

e onde o índice do somatório $\{n_j\}$ representa os todos estados de ocupação possíveis $|n_\infty, \dots, n_2, n_1\rangle$; no caso particular de fermiões $\{n_j\} = 0, 1$. Considerando os electrões independentes (isto é ignorado a interação de Coulomb entre eles), é conveniente escrever o estado $|n_\infty, \dots, n_2, n_1\rangle$ como um produto de estados de uma partícula,

$$\text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{O} \right\} = \sum_{\{n_j\}=0,1} \langle n_1 | \langle n_2 | \dots \langle n_\infty | \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{O} | n_\infty \rangle \dots | n_2 \rangle | n_1 \rangle. \quad (4.9)$$

Escrevendo o operador \mathcal{O} em termos de operadores de campo[Fetter and Waleka, 2003], o traço do operador é reescrito como

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{\mathcal{O}} \right\} &= \sum_{\{n_j\}=0,1} \frac{e^{-\beta \sum_{m=1}^{\infty} \epsilon_m n_m}}{\mathcal{Z}} \langle n_1 | \langle n_2 | \dots \langle n_{\infty} | \times \\ &\times \sum_{i,l} \mathcal{O}_{il} a_i^\dagger a_l | n_{\infty} \rangle \dots | n_2 \rangle | n_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Atendendo à ortonormalidade dos estados de ocupação, $\langle n_i | n_j \rangle = \delta_{i,j}$, e às propriedades dos operadores de criação e aniquilação, verifica-se que a equação anterior reduz-se a

$$\text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{\mathcal{O}} \right\} = \sum_{\{n_j\}=0,1} \frac{e^{-\beta \sum_{m=1}^{\infty} \epsilon_m n_m}}{\mathcal{Z}} \sum_i \mathcal{O}_{ii} n_i. \quad (4.11)$$

Uma vez que a função de partição grande canónica para um sistema de partículas independentes é determinada pelo produtório das funções de partição de cada partícula, $\mathcal{Z} = \prod_i \mathcal{Z}_i$, o traço do produto entre o operador estatístico, $\hat{\rho}$, e do operador em questão, $\hat{\mathcal{O}}$, pode ser escrito como

$$\text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{\mathcal{O}} \right\} = \sum_{\{n_j\}=0,1} \frac{e^{-\beta \sum_{m=1}^{\infty} \epsilon_m n_m}}{\prod_i \mathcal{Z}_i} \sum_i \mathcal{O}_{ii} n_i. \quad (4.12)$$

Por forma a ver-se claramente como se avalia o traço (4.12), consideremos um sistema com apenas três estados acessíveis ao electrão. Facilmente verificamos que a equação (4.12) toma a forma

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{\mathcal{O}} \right\} &= \sum_{n_1, n_2, n_3=0,1} \frac{e^{-\beta(\epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + \epsilon_3 n_3)}}{\mathcal{Z}_1 \mathcal{Z}_2 \mathcal{Z}_3} \times \\ &\times (\mathcal{O}_{11} n_1 + \mathcal{O}_{22} n_2 + \mathcal{O}_{33} n_3). \end{aligned} \quad (4.13)$$

Uma vez que a partícula ocupa apenas um estado a equação anterior reduz-se a

$$\text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{\mathcal{O}} \right\} = \sum_{\ell=1}^3 \frac{e^{-\beta\epsilon_{\ell} n_{\ell}}}{\mathcal{Z}_{\ell}} \mathcal{O}_{\ell\ell}. \quad (4.14)$$

O resultados anterior pode ser compreendido como a média termodinâmica do operador \mathcal{O} sobre estados de uma partícula. Partindo do resultado anterior e generalizando-o para um sistema em que o número de estados acessíveis é arbitrariamente largo, a equação (4.12) toma a forma:

$$\text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \hat{\mathcal{O}} \right\} = \sum_m \frac{e^{-\beta\epsilon_m n_m}}{\mathcal{Z}_m} \langle m | \mathcal{O} | m \rangle. \quad (4.15)$$

Substituindo o operador geral \mathcal{O} pelo comutador entre o hamiltoniano da perturbação e o operador de densidade de corrente de carga, rescrevemos a equação (4.7) como

$$\langle \mathbf{J} \rangle = -g_s \frac{ie^2}{\hbar\Omega} \int_{t_0}^t dt' \sum_m \frac{e^{-\beta\epsilon_m}}{\mathcal{Z}_m} \langle m | [-e\mathbf{v}_H(t') \cdot \mathbf{A}(t'), e\mathbf{v}_H(t)] | m \rangle \times \theta(t - t'). \quad (4.16)$$

4.1.1 Condutividade longitudinal ao campo externo

Por simplicidade de notação, optamos por calcular separadamente as componentes do tensor, $\sigma_{\mu,\nu}$, da condutividade e definimos o sentido do campo eléctrico externo como sendo paralelo ao eixo x , $\mathbf{E}(t) = E(t)\mathbf{e}_x$. Calculemos então a componente espacial x da densidade de corrente de carga, determinando deste modo a condutividade paralela do campo externo σ_{xx} .

$$\langle J_x \rangle = -g_s \frac{ie^2}{\hbar\Omega} \int_{t_0}^t dt' \sum_m \frac{e^{-\beta\epsilon_m}}{\mathcal{Z}_m} \langle m | [-ev_{xH}(t') A_x(t'), ev_{xH}(t)] | m \rangle \times \theta(t - t'). \quad (4.17)$$

Expandindo o comutador presente na equação (4.17) e recorrendo à definição de um operador na representação Heisenberg, equação (4.3) e introduzindo a identidade, $\hat{1} = \sum_n |n\rangle \langle n|$, entre os operadores de velocidade, o elemento de matriz é reescrito como

$$\begin{aligned} \langle m | [-ev_{xH}(t') A_x(t'), ev_{xH}(t)] | m \rangle &= A_x(t') \sum_n e^{i\epsilon_m t'/\hbar} \langle m | v_x | n \rangle e^{-i\epsilon_n t'/\hbar} \\ &\times e^{i\epsilon_n t/\hbar} \langle n | v_x | m \rangle e^{-i\epsilon_m t/\hbar} - e^{i\epsilon_m t/\hbar} \langle m | v_x | n \rangle e^{-i\epsilon_n t/\hbar} \\ &\times e^{i\epsilon_n t'/\hbar} \langle n | v_x | m \rangle e^{-i\epsilon_m t'/\hbar}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Aplicando o resultado anterior na densidade de corrente de carga e escrevendo explicitamente $\mathcal{Z}_m = 1 + e^{-\beta\epsilon_m}$, a equação (4.17) toma a forma

$$\begin{aligned} \langle J_x \rangle &= -g_s \frac{ie^2}{\hbar\Omega} \int_{t_0}^t dt' A_x(t') \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta\epsilon_m}}{1 + e^{-\beta\epsilon_m}} \langle m | v_x | n \rangle \langle n | v_x | m \rangle \times \\ &\times \left(e^{-it\omega_{mn}} e^{it'\omega_{mn}} - e^{it\omega_{mn}} e^{-it'\omega_{mn}} \right) \theta(t - t'), \end{aligned} \quad (4.19)$$

onde $\omega_{mn} = (\epsilon_m - \epsilon_n) / \hbar$. A equação anterior pode ainda ser reescrita como

$$\begin{aligned} \langle J_x \rangle &= -g_s \frac{ie^2}{\hbar\Omega} \sum_{n,m} n_F(\epsilon_m) |\langle m | v_x | n \rangle|^2 \int_{t_0}^t dt' A_x(t') \times \\ &\times \left(e^{-it\omega_{mn}} e^{it'\omega_{mn}} - e^{it\omega_{mn}} e^{-it'\omega_{mn}} \right) \theta(t - t'). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Recorrendo à função $\theta(t - t')$, o limite superior de integração na equação anterior pode ser estendido para ∞ . Por sua vez, podemos assumir que a interacção foi ligada em $t_0 = -\infty$. Usando a representação da função $\theta(t)$ como um integral no plano complexo

$$\theta(t) = \lim_{\eta \rightarrow 0} -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{e^{-it\omega'}}{\omega' + i\eta}, \quad (4.21)$$

o integral da equação (4.20) pode ser reescrito como

$$I = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{e^{-it\omega'}}{\omega' + i\eta} A_x^0 e^{-i\omega t'} e^{\pm i t' \omega_{mn}}. \quad (4.22)$$

Recordando que

$$2\pi\delta(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-it\omega}, \quad (4.23)$$

e usando a relação entre o potencial vector e o campo eléctrico, $A_x^0 = \frac{E_x^0}{i\omega}$, o integral (4.22) é dado por

$$I = \frac{E_x^0}{\omega} \frac{e^{it(-\omega \pm \omega_{mn})}}{\omega \mp \omega_{mn} + i\eta}. \quad (4.24)$$

Usando a equação (4.24) na equação (4.20), a densidade de corrente de carga vem dada por

$$\begin{aligned} \langle J_x \rangle = & -g_s \frac{ie^2}{\omega \hbar \Omega} E_x^0 \left(\sum_{n,m} \frac{e^{-it\omega}}{\omega - \omega_{mn} + i\eta} n_F(\epsilon_m) |\langle m | v_x | n \rangle|^2 \right. \\ & \left. - \sum_{n,m} \frac{e^{-it\omega}}{\omega - \omega_{mn} + i\eta} n_F(\epsilon_m) |\langle m | v_x | n \rangle|^2 \right). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Transformando os índices do segundo somatório de acordo com a regra $n \leftrightarrow m$, a densidade de corrente de carga toma a forma final

$$\langle J_x \rangle = -g_s \frac{ie^2}{\omega \Omega} \sum_{n \neq m} \frac{n_F(\epsilon_m) - n_F(\epsilon_n)}{\hbar\omega - \hbar\omega_{mn} + i\Gamma} |\langle m | v_x | n \rangle|^2 E_x^0 e^{-it\omega}, \quad (4.26)$$

onde $\Gamma = \hbar\eta = \hbar/\tau$ é o alargamento do nível devido à desordem, que sempre está presente num sólido. Recorrendo à equação (4.1), verifica-se que o primeiro elemento do tensor da condutividade, σ_{xx} , é

$$\sigma_{xx} = -g_s \frac{ie^2}{\omega \Omega} \sum_{n \neq m} \frac{n_F(\epsilon_m) - n_F(\epsilon_n)}{\hbar\omega - \hbar\omega_{mn} + i\Gamma} |\langle m | v_x | n \rangle|^2. \quad (4.27)$$

A equação (4.27) é conhecida como fórmula de Kubo-Greenwood [Mahan, 2000]. De modo análogo ao anterior, se calcularia a componente σ_{yy} da condutividade.

4.1.2 Condutividade transversal ao campo externo

Iremos, agora, fornecer os passos principais da derivação da componente não diagonal, σ_{xy} , da condutividade. Neste caso, o campo externo continuará a ser aplicado segundo a direcção x , ao passo que a resposta que se procura é a da corrente eléctrica ao longo da direcção y . Decorre, pois, que o valor médio de J_y é dado por

$$\langle J_y \rangle = -g_s \frac{ie^2}{\hbar\Omega} \int_{t_0}^t dt' \sum_m \frac{e^{-\beta\epsilon_m}}{\mathcal{Z}_m} \langle m | [-ev_{xH}(t') A_x(t'), ev_{yH}(t)] | m \rangle \times \theta(t - t'). \quad (4.28)$$

O elemento de matriz presente na equação (4.28) toma a seguinte a seguinte forma

$$\langle m | [-ev_{xH}(t') A_x(t'), ev_{yH}(t)] | m \rangle = A_x(t') \sum_n (\langle m | v_x | n \rangle \langle n | v_y | m \rangle \times e^{-it\omega_{mn}} e^{it'\omega_{mn}} - \langle m | v_y | n \rangle \langle n | v_x | m \rangle e^{it\omega_{mn}} e^{-it'\omega_{mn}}). \quad (4.29)$$

Utilizando o elemento de matriz na equação (4.28) obtemos

$$\langle J_y \rangle = -g_s \frac{ie^2}{\hbar\Omega} \sum_{n,m} \int_{t_0}^t dt' \theta(t - t') e^{-i\omega t'} \left(e^{-it\frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{\hbar}} e^{it'\omega_{mn}} \langle m | v_x | n \rangle \times \langle n | v_y | m \rangle - e^{it\omega_{mn}} e^{-it'\omega_{mn}} \langle m | v_y | n \rangle \langle n | v_x | m \rangle \right) n_F(\epsilon_m) A_x^0. \quad (4.30)$$

O integral a calcular é igual ao integral do problema anterior (4.24), logo

$$\langle J_y \rangle = -g_s \frac{ie^2}{\omega\hbar\Omega} \sum_{n,m} \left(\frac{\langle m | v_x | n \rangle \langle n | v_y | m \rangle}{\omega - \omega_{mn} + i\eta} - \frac{\langle m | v_y | n \rangle \langle n | v_x | m \rangle}{\omega + \omega_{mn} + i\eta} \right) n_F(\epsilon_m) E_x^0 e^{-i\omega t}. \quad (4.31)$$

Aplicando a transformação $n \leftrightarrow m$ no segundo termo do somatório, obtemos o resultado final para a componente transversal da densidade de corrente de carga

$$\langle J_y \rangle = -2g_s \frac{ie^2}{\omega\Omega} \sum_{n,m} \frac{n_F(\epsilon_m) - n_F(\epsilon_n)}{\hbar\omega - \epsilon_m + \epsilon_n + i\Gamma} \langle m | v_x | n \rangle \langle n | v_y | m \rangle E_x^0 e^{-i\omega t}, \quad (4.32)$$

de onde decorre a condutividade transversal:

$$\sigma_{yx} = -2g_s \frac{ie^2}{\omega\Omega} \sum_{n,m} \frac{n_F(\epsilon_m) - n_F(\epsilon_n)}{\hbar\omega - \epsilon_m + \epsilon_n + i\Gamma} \langle m | v_x | n \rangle \langle n | v_y | m \rangle. \quad (4.33)$$

Assim, σ_{xx} e σ_{xy} diferem apenas nos elementos de matriz envolvendo as componentes do operador velocidade.

4.2 Condutividade no sistema maciço de grafeno

Nas secções (4.1.1) e (4.1.2) derivámos as expressões formais para os elementos de matriz da condutividade. O cálculo explícito dessas quantidades requer o conhecimento da forma do operador velocidade e do espectro de energia do sistema.

Nesta secção iremos calcular a condutividade óptica do grafeno maciço, e apenas mais tarde estudaremos o caso das nanofitas. A discussão do espectro do grafeno maciço foi feita do capítulo 3. A determinação do operador velocidade será feita em seguida.

Decorre da equação de movimento de Heisenberg [Griffiths, 2005] que o operador velocidade é definido por

$$\mathbf{v}(\mathbf{R}) \equiv \frac{d\mathbf{R}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathbf{R}], \quad (4.34)$$

onde o operador de posição, \mathbf{R} , é representado pela soma dos operadores de posição em cada sub-rede

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B, \quad (4.35a)$$

$$\mathbf{R}_A = \mathbf{R}_n |A, \mathbf{R}_n\rangle \langle \mathbf{R}_n, A|, \quad (4.35b)$$

$$\mathbf{R}_B = (\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\delta}_i) |B, \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\delta}_i\rangle \langle \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\delta}_i, B|, \quad (4.35c)$$

e onde $\boldsymbol{\delta}_i$ representa o vector de translação para qualquer primeiro vizinho de n -ésimo átomo da sub-rede A . Avaliando explicitamente o comutador entre o hamiltoniano definido pela equação (3.12) e o operador \mathbf{R} , o operador velocidade toma a forma

$$\mathbf{v}(\mathbf{R}) = -\frac{it}{\hbar} \sum_{n, \boldsymbol{\delta}_i} \boldsymbol{\delta}_i (|A, \mathbf{R}_n\rangle \langle \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\delta}_i, B| - |B, \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\delta}_i\rangle \langle \mathbf{R}_n, A|). \quad (4.36)$$

Introduzindo a transformada de Fourier dos estados de Wannier, a equação (4.36) escreve-se como

$$\mathbf{v} = (v_x, v_y) = -\frac{it}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \boldsymbol{\delta}_i} \boldsymbol{\delta}_i (e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i} |A, \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}, B| - \text{h.c.}). \quad (4.37)$$

O valor espectável da velocidade é determinado utilizando as funções de onda

$$|\mathbf{k}, \lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\theta(\mathbf{k})/2} |\mathbf{k}, A\rangle - \lambda e^{-i\theta(\mathbf{k})/2} |\mathbf{k}, B\rangle), \quad (4.38)$$

onde $\lambda = 1$ corresponde aos estados na banda de condução e $\lambda = -1$ aos estados na banda de valência. Assim temos

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v} \rangle &= \langle \lambda, \mathbf{k} | \mathbf{v} | \mathbf{k}', \lambda' \rangle \\ &= -\frac{it}{2\hbar} \sum_{\delta_i} \delta_i \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i} e^{-i\theta(\mathbf{k})} \lambda' - e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_i} e^{i\theta(\mathbf{k})} \lambda \right) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Na secção anterior determinámos a fórmula de Kubo para todos os elementos do tensor de condutividade, portanto, para determinar a condutividade ao longo de uma direcção específica deveremos escolher a fórmula de Kubo para essa direcção e calcular o respectivo elemento de matriz da velocidade através da equação (4.39).

4.2.1 Condutividade longitudinal

O cálculo da condutividade longitudinal, equação (4.27), requer o conhecimento do quadrado do elemento de matriz da componente x do operador velocidade, o qual, usando a equação (4.39), toma a forma

$$|\langle \lambda, \mathbf{k} | v_x | \mathbf{k}, \lambda \rangle|^2 = v_F^2 \sin^2 [\theta(\mathbf{k})]. \quad (4.40)$$

A condutividade, por sua vez, é determinada somando sobre todos os vectores de onda \mathbf{k} , ou seja

$$\sigma_{xx} = -g_s \frac{ie^2}{\omega\Omega} v_F^2 \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{n_F(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1}{\hbar\omega - 2\epsilon_{\mathbf{k}} + i\Gamma} - \frac{n_F(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1}{\hbar\omega + 2\epsilon_{\mathbf{k}} + i\Gamma} \right) \sin^2 \theta(\mathbf{k}), \quad (4.41)$$

onde, e tal como demonstrado na secção 3.5, a quantidade $\theta(\mathbf{k})$ representa o ângulo entre o vector de onda e o eixo x .

No limite termodinâmico, $N_c \rightarrow \infty$, a temperatura nula e potencial termodinâmico nulo o somatório presente na equação (4.41) transforma-se num integral duplo no espaço dos momentos. Utilizando coordenadas polares, $|\mathbf{k}| \in [0, \infty[$ e $\theta \in [0, 2\pi]$, o integral é separável. O integral em θ é trivial e o seu valor é π , por sua vez, a parte imaginária da integração em $|\mathbf{k}|$ determina a parte real da condutividade longitudinal, sendo esta uma função que apenas depende de constante universais

$$\Re \sigma_{xx} = \frac{\pi e^2}{2h} = \sigma_0. \quad (4.42)$$

O resultado contido na equação (4.42) é muito invulgar em matéria condensada, pois não depende de qualquer parâmetro característico do grafeno.

Condutividade paralela ao eixo-y

No caso de um campo eléctrico externo aplicado ao longo do eixo-y, é necessário calcular o seguinte elemento de matriz

$$|\langle \lambda, \mathbf{k} | v_y | \mathbf{k}, \lambda \rangle|^2 = v_F^2 \cos^2 \theta(\mathbf{k}). \quad (4.43)$$

Embora o elemento de matriz (4.43) seja diferente do (4.40), o valor da integração angular é idêntico, pois

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 \theta d\theta = \int_{-\pi}^{\pi} \sin^2 \theta d\theta = \pi. \quad (4.44)$$

Por sua vez, a integração sobre $|k|$ é igual à integração para σ_{xx} , e portanto, a parte real da condutividade σ_{yy} toma o valor

$$\Re \sigma_{yy} = \Re \sigma_{xx} = \sigma_0, \quad (4.45)$$

ou seja, a condutividade do grafeno é isotrópica.

4.2.2 Condutividade transversal

Estudemos agora a condutividade transversal do grafeno. Como vimos na primeira secção deste capítulo, a condutividade transversal (4.33) é bastante semelhante à condutividade longitudinal (4.33) distinguindo-se essencialmente pelos elementos de matriz a calcular. No caso de um campo externo paralelo ao eixo-x, deveremos calcular o seguinte produto de elementos de matriz

$$|\langle \lambda, \mathbf{k} | v_x | \mathbf{k}, \lambda \rangle| |\langle \lambda, \mathbf{k} | v_y | \mathbf{k}, \lambda \rangle| = v_F^2 \sin \theta(\mathbf{k}) \cos \theta(\mathbf{k}). \quad (4.46)$$

Tal como na condutividade longitudinal, também na condutividade transversal a integração do vector de onda é separável no produto de duas integrações, em $|\mathbf{k}|$ e em θ , a integração em θ por sua vez é nula

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta = 0, \quad (4.47)$$

e, conseqüentemente, a condutividade transversal também o será

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0, \quad (4.48)$$

ou seja, não há resposta transversal. No caso de grafeno sujeito a deformação este resultado é alterado [Wright and Zhang, 2009], tornando deste modo a condutividade anisotrópica.

4.3 A condutividade óptica de nanofitas de grafeno

Uma vez determinada a condutividade no limite termodinâmico, iremos estudar os efeitos da introdução de fronteiras no sistema. Para tal iremos analisar a condutividade em nanofitas de grafeno com fronteira de tipo cadeira de braços. O cálculo da condutividade longitudinal da nanofita é equivalente ao cálculo da condutividade no sistema maciço de grafeno, utilizando-se, tal como anteriormente, a fórmula de Kubo (4.27). No caso da nanofita com CFCB, verificámos na secção (3.5) que a função de onda deste sistema é definida pela equação (3.67) cujo coeficiente de normalização é dado pela na equação (3.69). Na secção (3.5) utilizámos uma descrição mista de estados representados no espaço real e de estados representados no espaço recíproco, isto é, os estados estão definidos em função de uma variável espacial (o índice de célula unitária) e através de uma variável do espaço recíproco (a grandeza q , que representa o vector de onda na direcção longitudinal). Dada esta escolha de estados de base para a construção da função de onda, precisamos escrever o operador de velocidade na mesma base, permitindo assim determinar o valor espectável da velocidade dos transportadores de cargas na nanofita. Demonstra-se que o operador de velocidade na representação mista toma a seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathbf{v} = & -\frac{it}{\hbar} \sum_{n,m} [(\boldsymbol{\delta}_2 - \mathbf{n}) |A, n, q\rangle \langle q, n-1, B| + \boldsymbol{\delta}_2 |A, n, q\rangle \langle q, n, B| \\ & + (\boldsymbol{\delta}_2 + \mathbf{n} - \mathbf{m}) |A, n, q\rangle \langle q, n-1, B| e^{iq} - \text{h.c.}] . \end{aligned} \quad (4.49)$$

O quadrado do módulo do elemento de matriz do operador velocidade é, por sua vez, dado por

$$|\langle \lambda', q, \ell | v_x | \ell, q, \lambda \rangle|^2 \stackrel{\lambda' \neq \lambda}{=} \left(\frac{ta_0}{2\hbar} \right)^2 \lambda \mathfrak{F}(\ell, q), \quad (4.50)$$

onde a função auxiliar é definida como:

$$\mathfrak{F}(\ell, q) = 4 \left[\cos \theta - c(\ell) \sin q/2 \left(\cos \theta \sqrt{1 - \cos^2 q/2} + \sin \theta \cos q/2 \right) \right]^2 \quad (4.51)$$

Introduzindo-se o elemento de matriz da velocidade, equação (4.50), na fórmula de Kubo (4.27), mostra-se que a parte real da condutividade é dada por

$$\begin{aligned} \Re \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_0} = & \frac{t^2}{2\omega\hbar} \frac{a_0^2}{\Omega} \sum_{\ell=1}^{N_c} \int_{-\pi}^{\pi} dq [\delta(\omega\hbar - 2\epsilon) - \delta(\omega\hbar + 2\epsilon)] \\ & \times [1 - n_F(\epsilon)] \mathfrak{F}(\ell, q). \end{aligned} \quad (4.52)$$

A integração no momento longitudinal pode ser calculada explicitamente, obtendo-se

$$\Re \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_0} = \frac{1}{3\sqrt{3}N_c} \sum_{\ell}' [1 - n_F(\epsilon)] \frac{\mathfrak{F}(\ell, y_z)}{\sqrt{1 - y_z^2 |c(\ell)|}}, \quad (4.53)$$

onde a plica no somatório indica que a soma não é avaliada sobre todos os valores possíveis de ℓ , isto é, o somatório da equação (4.53) possui restrições no índice de soma. Esta restrição é equivalente à já existente no cálculo da DOS, equação (3.85). Enquanto que no caso do cálculo da densidade de estados, as restrições dependem da energia da partícula, no caso da condutividade óptica elas dependem da energia do fóton. Neste caso as restrições são definidas pelo seguinte conjunto de inequações:

$$1 \leq \ell \leq \ell_i \wedge \epsilon \in [\sqrt{5}, 3], \quad (4.54a)$$

$$\ell_{ii} \leq \ell \leq \ell_i \wedge \epsilon \in [1, \sqrt{5}], \quad (4.54b)$$

$$\ell_{iii} \leq \ell \leq N_c \wedge \epsilon \in [1, \sqrt{5}], \quad (4.54c)$$

$$\ell_{iii} \leq \ell \leq \ell_{iv} \wedge \epsilon \in [0, 1], \quad (4.54d)$$

onde, $\epsilon = \epsilon/(2t) = \hbar\omega/(2t)$.

Na figura 4.2 comparamos soluções da equação (4.53) para uma nanofitas metálicas —ver equação (3.71)— com larguras diferentes, com a condutividade do sistema maciço determinada no limite da aproximação do cone de Dirac. Verificamos que, para nanofitas muito largas, $N_c \gtrsim 10000$, e baixas energias, $\epsilon_f \lesssim 0.6$, a condutividade óptica das nanofitas recupera o resultado da aproximação de Dirac, σ_0 . Por sua vez, os resultados para cadeias de pequena dimensão $N_c \lesssim 1000$, a condutividade apresenta efeitos da dimensão finita do sistema, nomeadamente, variações abruptas da condutividade. Contudo, apesar dos efeitos de dimensão finita do sistema, para alta energia $\epsilon_f \gtrsim 2$, a condutividade das nanofitas de dimensão reduzida tende para o resultado do sistema maciço (nanofita muito larga $N_c \sim 10^6$).

O resultado de baixa energia para nanofitas largas é uma confirmação parcial do cálculo da condutividade, na medida em que, obtemos o resultado universal para a condutividade do grafeno $\sigma_0 = \pi e^2/(2h)$ [Peres and Stauber, 2008, Peres et al., 2006].

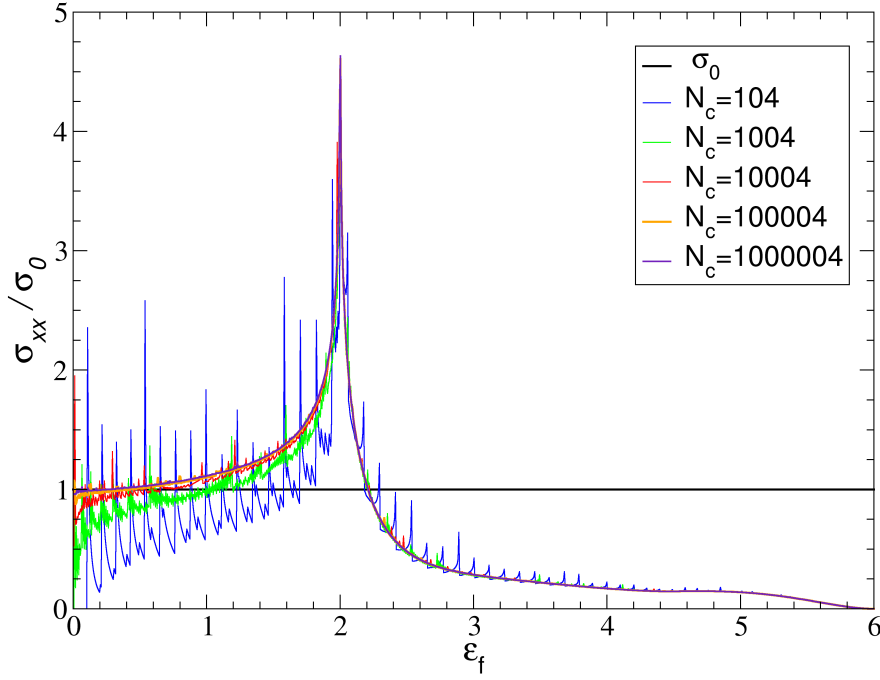


Figura 4.2: Condutividade em nanofitas metálicas de grafeno. Comparação da condutividade óptica de nanofitas metálicas de várias dimensões calculada pela fórmula de Kubo (4.53) a temperatura nula com a condutividade óptica calculada na aproximação do cone de Dirac (4.42), σ_0 .

4.4 Coeficiente de transmissão do grafeno

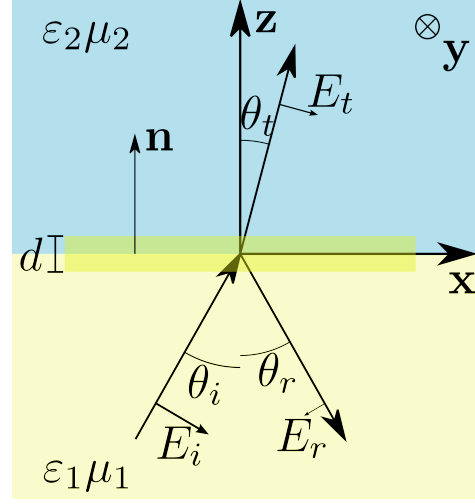
Como se ilustrou na figura 4.1 o grafeno é uma membrana transparente. Nesta secção iremos calcular o coeficiente de transmissão do grafeno, mostrando que ele é determinado pelo comportamento da condutividade óptica do material. Consideremos que a nanofita de grafeno se encontra na fronteira de dois meios semi-infinitos, de acordo com a figura 4.3. As condições de fronteira obedecidas pelo campo eléctrico na fronteira são [Jackson, 1999]

$$(E_i - E_r) \cos \theta_1 = E_t \cos \theta_2, \quad (4.55a)$$

$$-\varepsilon_2 \varepsilon_0 E_t \sin \theta_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_0 (E_i + E_r) \sin \theta_1 = \rho, \quad (4.55b)$$

onde ε_0 é a permissividade eléctrica do vácuo, ε_1 e ε_2 são as permissividades eléctricas dos meios semi-infinitos, E_i , E_r e E_t representam, respectivamente, a intensidade do campo eléctrico incidente, reflectido e de refacção (transmitido) e θ_1 e θ_2 são, respectivamente, os ângulos de incidência e refacção. Para o que

Figura 4.3: Representação geométrica da reflexão e refração de uma onda na interface de dois meios. Assumimos que a nanofita de grafeno encontra-se na interface dos dois meios e que a sua espessura é aproximadamente duas vezes a raio do átomo de carbono, $d \sim 1.54 \text{ \AA}$. Uma vez que, estamos interessados em estudar a transmissão na região visível e infravermelho, a espessura da nanofita é desprezável, na medida em que, $d/\lambda \lesssim 10^{-4}$, não introduzindo alterações quer na reflexão, quer na refração da onda, na interface do sistema.



se segue será útil recordar a lei de Ohm que, neste caso, toma a forma

$$j_x = \sigma_{xx} (E_i - E_r) \cos \theta_1, \quad (4.56)$$

bem como a equação de continuidade no espaço dos momentos, a qual se escreve como

$$\rho = \frac{k_x}{\omega} j_x = \sigma_{xx} \frac{\sqrt{\epsilon_1}}{c} (E_i - E_r) \cos \theta_1 \sin \theta_1, \quad (4.57)$$

onde ρ é a densidade superficial de carga, j_x a densidade corrente de carga, k_x a componente na direcção x vector de onda e ω a frequência. Combinando as equações (4.55), (4.56) e (4.57) obtemos as relações entre o campo eléctrico incidente, E_i , e os campos eléctricos reflectido e refractado (transmitido), E_r e E_t , respectivamente

$$\frac{E_i \cos \theta_1}{E_t \cos \theta_2} = \frac{c^{-1} \sqrt{\epsilon_1} \sigma_{xx} \sin \theta_1 \cos \theta_1 + \epsilon_2 \epsilon_0 \frac{\sin \theta_2 \cos \theta_1}{\cos \theta_2} + \epsilon_1 \epsilon_0 \sin \theta_1}{2 \epsilon_1 \epsilon_0 \sin \theta_1}, \quad (4.58)$$

que por sua vez, permite determinar o coeficiente de transmissão [Born and Wolf, 1997]. No caso particular de incidência normal, $\theta_1 = 0$, o coeficiente de transmissão é

$$\mathfrak{T} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \cos \theta_2}{\epsilon_1 \cos \theta_1}} \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 \Big|_{\theta_1=0} = \frac{4 \epsilon_1^2 \epsilon_0^2}{\left| \epsilon_0 (\epsilon_0 + \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}) + \sqrt{\epsilon_1} \sigma_{xx} / c \right|^2}. \quad (4.59)$$

Para grafeno suspenso, ambos os meios (ver Figura 4.3) são o vácuo, logo $\epsilon_1 = \epsilon_e = 1$, pelo que o coeficiente de transmissão (4.59) se reduz a

$$\mathfrak{T}^{\theta=0} = \left| 1 + \frac{\sigma_{xx}}{2 \epsilon_0 c} \right|^{-2}. \quad (4.60)$$

No limite da aproximação de Dirac e a temperatura nula a condutividade é constante, isto é $\sigma_{xx} = \sigma_0$, pelo que o coeficiente de transmissão é independente da frequência e é dado por

$$\mathfrak{T}_{Dirac}^{\theta=0} = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \simeq 1 - \pi\alpha \simeq 97.7\%. \quad (4.61)$$

onde $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0 c\hbar)$ é a constante de estrutura fina.

Na figura 4.4 comparamos o cálculo do coeficiente de transmissão (para incidência normal $\theta = 0$), equação (4.60), de nanofitas metálicas —ver equação (3.71)— de diferentes tamanhos, com resultados experimentais. Para nanofitas muito largas, $N_c \sim 10^6$, verifica-se que, na região visível os cálculos do coeficiente de transmissão são concordantes com os resultados experimentais quer para temperatura nula, quer para temperatura finita. Por sua vez, na região do infravermelho o efeito da temperatura no cálculo do coeficiente de transmissão é significativo, e permite descrever o aumento do coeficiente de transmissão para baixas energias. Os resultados para a nanofita de pequena dimensão, $N_c = 1004$, apesar de apresentarem fortes oscilações com energia, também descrevem correctamente o comportamento do coeficiente de transmissão. Tal como, no caso da nanofita muito larga a temperatura apenas é significativa na região do infravermelho e também traduz-se por um aumento da transmissão para energia baixas.

4.5 Cálculo do coeficiente de transmissão usando a regra de ouro de Fermi

Como vimos na subsecção anterior, para baixas energia podemos descrever o sistema maciço de grafeno recorrendo ao hamiltoniano de Dirac, equação (3.31). O hamiltoniano de Dirac pode ser facilmente generalizado para admitir interação com luz, recorrendo para tal ao efeito de um potencial vector \mathbf{A} externo. Na interação de um fóton com uma partícula a variação de momento é desprezável quando comparada com a transferência de energia, como consequência esta interação introduz na partícula uma transição vertical. Neste caso o hamiltoniano toma a seguinte forma

$$\mathcal{H} = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}), \quad (4.62)$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ representa a condutividade do sistema, \mathbf{p} o momento e \mathbf{A} o potencial escalar externo. Assumindo que interação do fóton com o grafeno é reduzida, podemos considerar o termo $e\mathbf{A}$ como uma perturbação externa. Sob esta condição

podemos calcular a probabilidade de uma transição de um electrão entre dois níveis. Para tal recorreremos à regra de Ouro de Fermi [Davies, 1999]

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_+ | \mathcal{H}' | \phi_- \rangle|^2 \delta [E_f - (E_i + \omega \hbar)], \quad (4.63)$$

onde os estados $|\phi_{\pm}\rangle$ são os estados próprios do hamiltoniano de Dirac (3.31) e são definidos por

$$|\phi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\phi[\theta(\mathbf{k})]/2} \pm e^{i\phi[\theta(\mathbf{k})]/2}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.64)$$

Representado o campo eléctrico da perturbação como $\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$, polarizado ao longo do eixo x

$$\mathbf{A} = \frac{A_0}{2} e^{-i\omega t} \mathbf{e}_x, \quad (4.65)$$

calculamos o elemento de matriz

$$\langle \phi_f | \mathcal{H}' | \phi_i \rangle = -\frac{i}{2} v_F e A_0 e^{i\omega t} \sin \theta. \quad (4.66)$$

A probabilidade de transição $i \rightarrow f$ é dada por

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{\pi}{4\hbar} v_F^2 e^2 A_0^2 \sin^2 \theta \delta (2v_F |\mathbf{k}| \hbar - \omega \hbar). \quad (4.67)$$

Integrando a probabilidade $w_{i \rightarrow f}$ em ordem ao vector de onda \mathbf{k} , obtemos a probabilidade total de transição é

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f} &= \int d\mathbf{k} w_{i \rightarrow f} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \int_{-\pi}^\pi k dk d\theta w_{i \rightarrow f} \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{\tau} = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\pi^2}{8\hbar^2} e^2 A_0^2 \omega. \end{aligned} \quad (4.68)$$

A potência absorvida por unidade área é

$$\mathcal{W}_a = E_i W_{i \rightarrow f} = \frac{\omega \hbar}{\tau}, \quad (4.69)$$

onde E_i é a energia do campo eléctrico incidente, que é dada por

$$E_i = \frac{\varepsilon_0}{2} |\mathbf{E}|^2. \quad (4.70)$$

Por sua vez, a potência incidente por unidade de área é

$$\mathcal{W}_i = \frac{\varepsilon_0 c}{8} \omega^2 A_0^2. \quad (4.71)$$

Assumindo ausência de reflexão o coeficiente de transmissão de nanofita é

$$\mathfrak{T} = 1 - A = 1 - \frac{\mathcal{W}_a}{\mathcal{W}_i} = 1 - \pi\alpha \simeq 97.7\%. \quad (4.72)$$

Verificamos que este resultado é igual ao derivado na equação (4.61). A razão pela qual o cálculo perturbativo reproduz, essencialmente, o resultado exacto decorre do facto deste depender apenas de um pequeno parâmetro, a constante de estrutura fina.

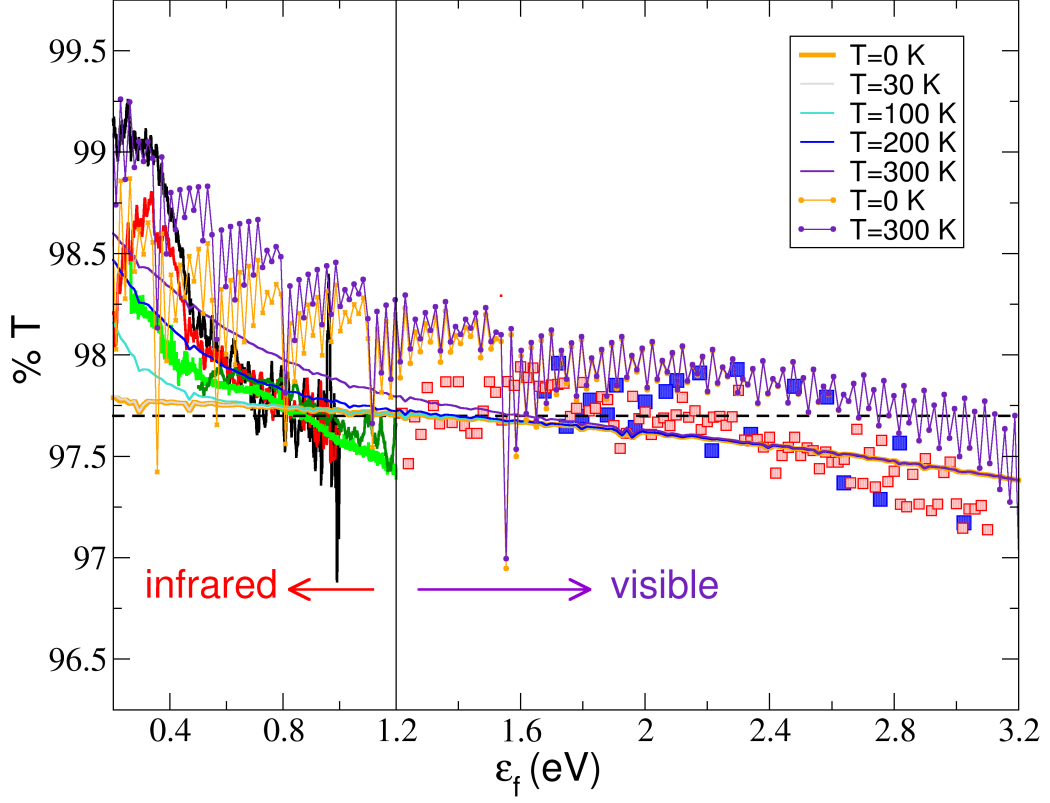


Figura 4.4: Coeficiente de transmissão em nanofitas metálicas de grafeno suspensas. Comparação de resultados experimentais nas regiões infravermelha e visível do espectro, com a solução analítica fornecida na equação (4.60). A linha tracejada negra representa solução analítica do coeficiente de transmissão na aproximação do cone de Dirac, equação (4.61). As linhas contínuas finas representam o cálculo analítico do coeficiente de transmissão de uma nanofita muito larga, $N_c = 1000004$, utilizando a fórmula de Kubo, equação (4.60). As linhas contínuas com pontos representa o cálculo analítico para uma nanofita com $N_c = 1004$ a temperatura finita. Os resultados experimentais são divididos em dois conjuntos, nomeadamente os resultados na região do infravermelho, $\epsilon_f < 1.2$ eV, e na região compreendida entre o infravermelho próximo, visível e ultra-violeta próximo $1.2 < \epsilon_f < 3.2$ eV. Na região infravermelha do espectro apresentamos os resultados experimentais obtidos por [Mak et al., 2008] para diferentes amostras, estes são representados por linhas contínuas de cor negra, vermelha, verde clara e verde escura. Por sua vez, na região visível do espectro apresentamos os resultados experimentais obtidos por [Nair et al., 2008] através de medições de espectroscopia padrão, quadrados vermelho vermelhos, e por espectroscopia com filtros de banda reduzida, quadrados azuis.

Capítulo 5

Trabalho futuro

O estudo desenvolvido ao longo deste trabalho sugere um conjunto de temas de interesse para investigação futura, dos quais se salientam: o transporte de carga em nanofios de carbono, o estudo do efeito da deformação da cadeia e o estudo da resposta óptica transversal, na ausência e na presença da deformação da rede.

Como foi apresentado na introdução do capítulo 2, os nanofios de carbono poderão vir a desempenhar um papel de elevado interesse em materiais de dimensão muito reduzida $\lesssim 10$ nm, particularmente em dispositivos electrónicos.

Estudos recentes indicam que na presença de deformação a dispersão de energia [Pereira et al., 2009] e a condutividade do grafeno são alteradas Wright and Zhang [2009], pelo que estaremos particularmente interessados em estudar o efeito da deformação sobre o hiato de energia em nanofitas e consequente alteração da sua resposta óptica. Como vimos na secção 3.5.1, as nanofitas de grafeno apresentam carácter metálico ou semiconductor em função da sua dimensão transversal. Assim, pretende-se estudar de que modo as deformações alteram esse carácter metálico

Como vimos na introdução do capítulo 4, a condutividade óptica apresenta comportamentos particularmente invulgares, quando comparada com a resposta óptica de metais e de semicondutores convencionais, pelo que iremos futuramente investigar como se altera essa propriedade quando o material é sujeito a tensões externas. Em face das possíveis aplicações em dispositivos opto-electrónicos, a análise da resposta óptica do sistema revela-se, pois, necessária para o desenvolvimento de futuras aplicações em nano-electrónica.

Bibliografia

- N. Ashcroft and N. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- D. C. Bell, M. C. Lemme, L. A. Stern, J. R. Williams, and C. M. Marcus. Precision cutting and patterning of graphene with helium ions. *Nanotechnology*, 20(45): 455301, 2009.
- C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 312 (5777), 2006.
- M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press, 1997.
- A. Chuvilin, J. C. Meyer, G. Algara-Siller, and U. Kaiser. From graphene constrictions to single carbon chains. *New J. Phys*, 11:083019, August 2009.
- E. Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66(3):763–840, Jul 1994.
- J. H. Davies. *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors*. 1999.
- A. Fetter and J. Waleka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. Dover, 2003.
- A. K. Geim and P. Kim. Carbon wonderland. *Scientific American Magazine*, pages 90–97, April 2008.
- A. K. Geim and A. H. MacDonald. Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today*, 60(8):35–41, August 2007.
- A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6: 183–191, 3 2007.

- D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson Education International, 2005.
- M. Y. Han, J. C. Brant, and P. Kim. Electron transport in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 104(5):056801, Feb 2010.
- J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons Inc, 1999.
- X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, H. Son, Y. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus. Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons. *Science*, 323(5922):1701–1705, 2009.
- L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, and H. Dai. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nature Nanotechnology*, 5:321–325, apr 2010.
- C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, and S. Iijima. Deriving carbon atomic chains from graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 102(20):205501, May 2009.
- M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nature Physics*, 2:620–625, 9 2006.
- R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, and C. Yang. *ARPACK Users' Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicitly Restarted Arnoldi Methods*. SIAM, 1998.
- L. Liao, J. Bai, Y. Qu, Y. Huang, and X. Duan. Single-layer graphene on al₂o₃/si substrate: better contrast and higher performance of graphene transistors. *Nanotechnology*, 21(1):015705, 2010.
- G. D. Mahan. *Many Particle Physics*. Springer, 3 edition, oct 2000.
- K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz. Measurement of the optical conductivity of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101(19):196405, Nov 2008.
- R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308, June 2008.
- A. H. Castro Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres. Drawing conclusions from graphene. *Physics World*, 19(33), November 2006.
- A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1):109–162, Jan 2009.

- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(666), 2004.
- V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres. A tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Phys. Rev. B*, 80(4):045401, 2009.
- N. M. R. Peres. Graphene, new physics in two dimensions. *Europhysics News*, 40(3):17–20, June 2009.
- N. M. R. Peres and T. Stauber. Transport in a clean graphene sheet at finite temperature and frequency. *International Journal of Modern Physics B*, 22(16):2529, February 2008.
- N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. Castro Neto. Electronic properties of disordered two-dimensional carbon. *Phys. Rev. B*, 73(12):125411, Mar 2006.
- A. N. Sidorov, T. Bansal, P. J. Ouseph, and G. Sumanasekera. Graphene nanoribbons exfoliated from graphite surface dislocation bands by electrostatic force. *Nanotechnology*, 21(19):195704, April 2010.
- S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442:282, July 2006.
- T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum. *Phys. Rev. B*, 78(8):085432, Aug 2008.
- P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71(9):622–634, May 1947.
- M. Wilson. Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles. *Physics Today*, 59(1):21–23, January 2006.
- A. R. Wright and C. Zhang. Stretching induced hall current and conductance anisotropy in graphene. *Applied Physics Letters*, 95(163104):1–3, September 2009.